Mateusz Frenkiel

# Studien über die Dampfspannungen in der Benzolreihe

# Studien über die Dampfspannungen in der Benzolreihe.

Inaugural-Dissertation,

der

**mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät**

der

**Universität Freiburg in der Schweiz**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

vorgelegt von

**Mateusz Frenkiel**

aus Będzin (Königreich Polen).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

**Freiburg (Schweiz)**

St.-Paulus-Druckerei.

1914

Drogiemu Rodzeństwu

pracę tę poświęcam.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. T. v. Estreicher im II. Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. T. v. Estreicher, an dieser Stelle meinen besten Dank für das Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge bei der Ausarbeitung des vorliegenden Themas auszusprechen.

# INHALT.


Seite

Einleitung . . . . . 9

Experimenteller Teil:

I. Methoden und Apparate . . . . . 17

II. Reinigung oder Bereitung der untersuchten Substanzen . . . . . 29

III. Die Messungen der Dampfspannung . . . . . 47

Schlussfolgerungen . . . . . 81

# EINLEITUNG.

Jede feste oder flüssige chemische Verbindung, die den ihr zur Verfügung stehenden Raum als solche nicht vollständig ausfüllt, wird von ihrem Dampf begleitet. Die Konzentration dieses mit dem festen, beziehungsweise flüssigen Körper in Berührung stehenden Dampfes ist selbstverständlich dem Drucke direkt proportional und von der Temperatur abhängig: je höher dieselbe, desto größer die Dampfkonzentration und der Dampfdruck. Umgekehrt läßt sich die Temperatur aus der Kenntnis des Dampfdruckes eindeutig bestimmen. Will man bei konstant bleibender Temperatur den Druck ändern, etwa ihn vergrößern, so verflüssigt sich schließlich die ganze Dampfmenge; will man ihn erniedrigen, so verdampft die gesamte Flüssigkeitsmenge. Versucht man es etwa auf die Weise auszuführen, daß man den oberhalb der festen oder flüssigen Phase befindlichen Dampfraum um einen gewissen Betrag vergrößert oder verkleinert, so geht im ersten Fall ein Teil der festen oder flüssigen Phase in Dampf über, im zweiten Fall kondensiert sich ein Teil des Dampfes, bis die dadurch bewirkte Dampfkonzentrationsänderung den Druck auf den früheren für die betreffende Temperatur normalen Betrag gebracht hat. Einen analogen Verlauf würde der Versuch haben, bei konstant gehaltenem Druck die Temperatur ändern zu wollen;

auch hierbei würde sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, bei welchem die beiden Größen, Druck und Temperatur, mit einander eindeutig verknüpft sind.

Man nennt nun den Druck, unter welchem bei der gegebenen Temperatur die Flüssigkeit (der feste Körper) mit ihrem (seinem) Dampf in Gleichgewicht steht, die spannung oder den Dampfdruck der Flüssigkeit (des Dampffesten Körpers). Die Dampfspannung einer Flüssigkeit ist also nichts anderes als die Maximaltension ihres Dampfes bei gegebener Temperatur. Mit anderen Worten: solange wir das Zweiphasensystem, bestehend aus Dampf und Flüssigkeit nebeneinander, im Gleichgewicht haben, herrscht bei einer gegebenen Temperatur nur eine und zwar immer dieselbe Dampfspannung. Die einer Maximaltension entsprechende Temperatur ist nichts anderes als die Siedetemperatur der Substanz unter dem herrschenden Drucke. Das Sieden unter normalen Bedingungen ist also das Gleichwerden der Dampfspannung mit dem äußeren normalen Atmosphärendruck.

Durch Temperaturerhöhung steigt auch die Dampfspannung; wir können die einander entsprechenden Dampfdrucke und Temperaturen einer untersuchten Flüssigkeit bestimmen und nach diesen Daten die Dampfspannungskurve entwerfen. Die Kurve läßt uns den Zusammenhang des Druckes und der Temperatur in jedem beliebigen Punkte ihres Verlaufes erkennen. Es hat sich gezeigt, daß die Dampfspannungskurve immer konvex nach unten verläuft.

Es ist leicht einzusehen, daß die Menge der Flüssigkeit, die sich in Berührung mit dem Dampfe befindet, wie auch umgekehrt die Menge des Dampfes, die sich in Berührung mit der Flüssigkeit befindet, die Dampfspannung, also auch den Verlauf der Kurve nicht be-

einflußt [1]. Dagegen ist der Verlauf der Dampfspannungskurve von der Natur des betreffenden Stoffes abhängig.

Die obigen Betrachtungen gelten sowohl für den Dampf einer Flüssigkeit wie für den eines festen Körpers, was bereits mehrmals angedeutet wurde. Oft ist man geneigt, den Dampfdruck der festen Körper zu übersehen, weil er häufig, z. B. bei den meisten Metallen, unmeßbar klein ist und praktisch absolut nicht in Betracht kommt. Doch darf man seine Existenz nicht außer Acht lassen, um so weniger, als es zahlreiche feste Körper gibt, bei welchen der Dampfdruck — in diesem Falle Sublimationsdruck genannt — recht bedeutende Beträge erreicht. So besitzt das Jod noch vor Erreichung des Schmelzpunktes einen Dampfdruck von beinahe 90 mm; der Dampfdruck des festen Arsens kann mehrere hundert Millimeter erreichen, ja der Dampfdruck des festen Kohlendioxyds beträgt im Tripelpunkt über fünf Atmosphären; und so könnte man noch zahlreiche analoge Beispiele anführen.

Clausius [2] hat eine Formel aufgestellt, welche mit Hilfe der Verdampfungswärme das Verhältnis $\frac{dP}{dT}$ liefert.

Diese Gleichung lautet:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(V-V')}.$$

Würden nun in dieser Differentialgleichung die Verdampfungswärme l und die spezifischen Volumina des gesättigten Dampfes V und der Flüssigkeit V′ — alles auf dieselbe absolute Temperatur T bezogen —

[1] Abgesehen vom Einfluß der Oberflächenspannung bei verschwindend kleinen Tröpfchen.

[2] Nernst, Theor. Chemie, VI. Aufl. S. 63 (1909).

bekannt sein, so könnte man sie auflösen und daraus für eine jede Temperatur den entsprechenden Druck im voraus berechnen und umgekehrt. Leider kennt man nur in den wenigsten Fällen die nötigen Konstanten: Verdampfungswärme und die spezifischen Volumina in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, weshalb sich die obige Formel nur selten verwenden läßt.

Man hat sich deswegen vielfach bemüht, eine ebenfalls allgemein gültige Formel aufzustellen, welche aber empirischen Charakter besitzen und deshalb keine so eingehende Kenntnis der physikalischen Konstanten erfordern würde, wie die von Clausius. Solche Formeln, deren man mehrere kennt, haben aber, wie vorauszusehen, eine nur beschränkte Anwendbarkeit, und bis jetzt ist es nicht gelungen, eine solche von allgemeiner Gültigkeit zu finden [1].

Bedeutend wichtigere und für die Anwendung viel brauchbarere Ergebnisse lassen sich durch Vergleichung der Dampfspannungskurven verschiedener Stoffe erzielen.

Es seien hier als Einleitung zu diesen Arbeiten die beiden sogenannten Gesetze von Dalton [2] erwähnt:

1. Der Druck gesättigter Dämpfe wächst in geometrischer Progression, wenn die Temperatur in arithmetischer Progression wächst.

2. Verschiedene Flüssigkeiten haben gleiche Dampfdrucke bei denjenigen Temperaturen, die von ihrer normalen Siedetemperatur um gleichviel abstehen.

Regnault [3] hat gezeigt, daß das erste Gesetz ganz

[1] Näheres darüber siehe: Winkelmann, Handbuch, 2. Aufl., **3**, 949–959 (1906).

[2] l. c., 904.

[3] Mémoires de l'Institut, **26** (1862).

unrichtig, und das zweite nur in wenigen Fällen zutreffend ist. Besser mit der Erfahrung stimmt eine Formel von Dühring [1] überein, welche besagt, daß für ein Flüssigkeitspaar beim Übergange von Temperaturen gleichen Druckes zu anderen Temperaturen gleichen Druckes die Temperaturunterschiede nicht gleich, sondern untereinander proportional sind.

Viel weitere Ergebnisse brachten die Untersuchungen von Ramsay und Young [2], welche die Siedetemperatur nicht vom gewöhnlichen, sondern vom absoluten Nullpunkte an rechneten. Sie fanden das Verhältnis der zu gleichem Druck gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch verwandter Stoffe nahezu konstant ; sind diese Stoffe chemisch verschieden, so ändert sich dieses Verhältnis der Temperatur proportional. Für chemisch verwandte Körper gilt also die Gleichung

$$T_1 : T_2 = T_1' : T_2' ,$$

welche für chemisch sehr verschiedene Stoffe die Form

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1'}{T_2'} + q\,(T_1 - T_1')$$

annimmt ; q ist ein Proportionalitätsfaktor.

Young [3] hat daneben die Anwendung der reduzierten Zustandsgleichung von van der Waals geprüft. In dieser Gleichung

$$\left(\alpha + \frac{3}{\beta_2}\right)(3\,\beta - 1) = 8\,\gamma ,$$

in welcher $\alpha$ den auf die kritische Konstante als Einheit bezogenen Druck, $\beta$ das auf die gleiche Weise reduzierte

[1] W. Dühring. Rationelle Grundgesetze u. s. w., p. 20, 1878.

[2] Phil. Mag. **20,** 1515 ; **21,** 33, 135 ; **22,** 32 ; Zeitsch. phys. Chem. **1,** 249 (1887), ferner S. Young, Phil. Mag. **34,** 510 (1892).

[3] Phil. Mag. **33,** 153 (1892).

spezifische Volumen, $\gamma$ die auf gleiche Weise reduzierte Temperatur bedeutet, — kommt keine von der Natur der verwendeten Substanz abhängige Größe vor ; zeichnet man also mit Hilfe dieser Gleichung eine ihr entsprechende Dampfdruckkurve, so gilt sie für alle Substanzen. Hieraus folgt mit anderen Worten : Bei gleichen reduzierten Temperaturen sind die reduzierten Drucke für alle Substanzen gleich. Diese Folgerungen sind aber experimentell nur teilweise bestätigt worden.

Die Dampfspannungen verschiedener Verbindungen sind meistens unsystematisch studiert worden. Von den wichtigsten Arbeiten in dieser Richtung seien die folgenden erwähnt : Sajontschewski [1] untersuchte Äther, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure, Alkohol, Äthylchlorid, Benzol, Aceton, Äthylacetat, Chloroform, Methylformiat, Methylacetat, Diäthylamin ; Nadejdine [2] — Methylalkohol und Isoamylen ; Battelli [3] — Äthyläther, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Alkohol ; Ramsay und Young [4] — Essigsäure, Benzol, Fluorbenzol, Kohlenstofftetrachlorid, Zinnchlorid, Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol ; Young zehn Fettsäureester und eine Anzahl Kohlenwasserstoffe. Außerdem sind noch Messungen, zum Teil mit größter Präzision von Regnault, Kahlbaum und anderen ausgeführt worden. Was speziell das Studium organischer Verbindungen behufs Auffindung etwaiger Regelmäßigkeiten anbelangt, so hat man in dieser Hinsicht relativ wenig gearbeitet.

Zwar hat Hermann Kopp [5] den Satz ausgespro-

[1] Beibl. **3,** 741 (1879).
[2] l. c. **7,** 678 (1883).
[3] Mem. d. Accad. d. Torino (2) **41,** 1 (1890) ; **42,** 1 (1891).
[4] Phil. Trans. **175.**
[5] Traube, Phys. Chem. (1904), S. 113.

chen, daß gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung organischer Verbindungen gleiche Unterschiede der Siedepunkte entsprechen, doch dieser Satz hat nur eine sehr beschränkte Gültigkeit (nämlich nur für homologe Körper) und ist nur für normale Siedepunkte, also unter Atmosphärendruck, festgestellt worden.

Die Lösung der Aufgabe, den Siedepunkt einer organischen Verbindung aus ihrer Zusammensetzung und Konstitution zu berechnen, ist bisher noch nicht gelungen ; man hat zwar eine Anzahl von Regelmäßigkeiten beobachtet, die sich aber nicht verallgemeinern lassen. So wurden einige unscharfe Regelmäßigkeiten festgestellt bezüglich der Substitution von H durch $CH_3$, Cl, Br, J, OH, $NH_2$ ; weiter bei homologen Estern, Äthern und auch bei isomeren Substanzen [1]. Als Untersuchungsmaterial wurden dazu meistens aliphatische Verbindungen angewandt.

Die Siedepunktsregelmäßigkeiten sollten beim Übergange von 760 mm zu einem anderen Druck eine wesentliche Verschiebung erleiden, weil sie zum Teil konstitutiver, zum Teil additiver Natur sind [2].

Guldberg [3] und später auch Guye [4] haben gefunden, daß die normale Siedetemperatur (also unter Atmosphärendruck) in nicht ganz strenger Annäherung für die meisten Körper eine « übereinstimmende » ist, und zwar, daß sie innerhalb nicht zu weiter Grenzen $^2/_3$ der (absolut genommenen) kritischen Temperatur beträgt ; diese Zahl ist nicht konstant, sondern oszilliert um 0.6 bis 0.7.

[1] Nernst, Theor. Chem. VI. Aufl., S. 329 (1909).
[2] Traube, Phys. Chem. (1904) S. 113.
[3] Zeitsch. phys. Chem. **5**, 376 (1890).
[4] Bull. soc. chim. (3) **45**, 262 (1890).

Es ist also angenähert

$$T_{1\ Atm.} = {}^{2}/_{3}\, T_{Kr.} \cdot$$

Auf diese Weise können wir nur die ungefähren normalen Siedepunkte verschiedener Substanzen berechnen und sie vergleichen. Dieser Siedepunkt aber ist nur ein Spezialpunkt der ganzen Dampfspannungskurve, und zwar ein solcher, daß in ihm der Dampfdruck dem gewöhnlichen Atmosphärendruck gleich ist.

Es ist also viel zweckmäßiger und allgemeiner, nicht die Siedepunkte allein, sondern die ganzen Siedepunktskurven miteinander zu vergleichen, was bereits mehrmals im Vorhergehenden angedeutet wurde. Zu diesem Zwecke kann man sich vorteilhaft der bereits angeführten Gleichung von Ramsay und Young bedienen; sie erlaubt, mit Hilfe einer bekannten Siedepunktskurve eine solche für einen anderen Körper zu berechnen, wenn man für ihn nur zwei Siedetemperaturen mit den entsprechenden Drucken kennt.

In neuerer Zeit wurden die Siedepunktskurven vieler Körper festgestellt (Arbeiten von Kalhbaum, Ramsay, Young und Anderen, siehe überhaupt die physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein, IV. Aufl. 1912); doch hat man daraus bisher keine allgemeine Schlußfolgerung ziehen können, um etwa den Einfluß der Zusammensetzung des Körpers auf den Verlauf der Kurve nachzuweisen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung von Dampfdruckkurven der ersten dreizehn der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Sie bezweckt, die Änderung der Lage der Kurven, wie sie durch Eintritt der $CH_2$-Gruppen in das Molekül bewirkt wird, oder ihre Beeinflussung durch Isomerie zu ermitteln.

# EXPERIMENTELLER TEIL.

## I. Methoden und Apparate.

Genaue Methoden der Dampfspannungsmessungen beginnen eigentlich erst mit den Untersuchungen von Regnault. Die beiden Methoden, welche er anwendete, waren die statische und die dynamische. Seit den Untersuchungen von Andrews ist noch eine dritte Methode bekannt, welche man Isothermenmethode nennt; sie ist aber eigentlich im Prinzip mit der statischen Methode identisch, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird. Die statische Methode beruht darauf, daß man die Höhe einer Quecksilbersäule mißt, welche dem Druck des Dampfes z. B. einer Flüssigkeit, das Gleichgewicht hält, der sich in einem leeren Raume oberhalb dieser Flüssigkeit bei bestimmter Temperatur bildet. Die dynamische Methode besteht darin, daß man die Temperatur beobachtet, bei der eine Flüssigkeit siedet, wenn sie sich unter einem künstlich hergestellten Drucke befindet.

Zwischen diesen beiden Methoden besteht ein theoretischer Unterschied. Er liegt darin, daß bei der ersten Methode der Dampf sich in Ruhe befindet, wenn die Temperatur konstant ist, dagegen bei der zweiten in Bewegung, weil die Flüssigkeit immer neue Dampfmengen aussendet, welche die alten verdrängen.

Bei der Isothermenmethode untersucht man die Beziehung zwischen Volum und Druck von ungesättigtem Dampf bei konstant gehaltener Temperatur. Im Moment, wo durch entsprechende Druckerhöhung der Dampf gesättigt wird, fängt er an, sich zur Flüssigkeit zu kondensieren und die angenäherte Gültigkeit des Gesetzes von Boyle-Mariotte hört auf; statt der hyperbelförmigen Kurve beobachtet man eine gerade Linie, welche parallel der Temperaturenachse verläuft; das Volum ändert sich also, während der Druck konstant bleibt, und dieser Druck ist eben der Dampfdruck der Flüssigkeit bei jener konstanten Temperatur. Diese Methode, bei welcher also der Dampfdruck sich nur als Nebenresultat bei der Untersuchung der Zusammendrückbarkeit von Gasen und Dämpfen ergibt, wurde zuerst von Andrews 1869 in seiner klassischen Untersuchung über die Zusammendrückbarkeit des Kohlendioxyds und den kritischen Zustand in Anwendung gebracht. Sie ist sehr umständlich, und man bedient sich ihrer nur ausnahmsweise.

Die statische Methode ist zunächst leicht anwendbar auf Drucke unterhalb einer Atmosphäre. Die zu untersuchende Substanz kann in das Toricellische Vakuum eingeführt werden, wobei sich Dämpfe entwickeln, welche die Quecksilbersäule herunterdrücken. Unter Berücksichtigung des Barometerstandes wird der Druck, d. i. die Dampfspannung direkt abgelesen. Regnault benutzte zwei Barometerröhren, die in ein gemeinsames Gefäß eintauchten. In eine der beiden Röhren wurde die zu untersuchende Substanz hineingebracht. Die Differenz der Höhen der Quecksilbersäulen gibt den Dampfdruck. Eine speziell eingerichtete Umhüllung diente zum Konstanthalten der eingestellten Temperatur. Für höhere Drucke als eine

Atmosphäre benutzte Regnault ein Quecksilbermanometer, das bis zu 30 Atmosphären zeigte. In den letzten Jahren seiner Tätigkeit bediente er sich schon eines Luftmanometers. Sajontschewski[1] und Nadejdine[2] benutzten einen Apparat, bei dem der Druck durch die siedende Substanz selbst eingestellt wurde, ohne äußere Regulierung. Als Manometer diente hierbei ein durch Quecksilber abgeschlossener Luftraum. Einen bequemen Apparat zur Messung hoher Dampfspannungen hat Cailletet konstruiert. Dieser Apparat wird jetzt sehr allgemein verwendet und hat in den Händen zahlreicher Forscher, z. B. Olszewski, ausgezeichnete Dienste bei der Untersuchung verflüssigter Gase geleistet. Ramasy und Young haben zu Dampfspannungsbestimmungen bei niedrigen Temperaturen eine Modifikation des Regnaultschen Apparates verwendet, also wesentlich ein Toricellisches Vakuum, in welches die verdampfende Flüssigkeit hineingebracht wurde. Für hohe Temperaturen, beziehungsw. Drucke, benutzten sie einen Apparat, welcher im Prinzip dem Cailletetschen analog ist, jedoch kleinere Ausmaße besitzt; seine neuere Form ist von Travers beschrieben worden[3]; zur Druckmessung dient ein Luftmanometer.

Um auf dynamischem Wege die Dampfspannungen zu messen, bedient man sich gewöhnlich eines einfachen Siedegefäßes mit eingesetztem Thermometer. Die Flüssigkeit wird zum Sieden gebracht, und das Thermometer, welches entweder direkt in die Flüssigkeit taucht oder aber von deren Dämpfen umspült wird,

[1] Beibl. **3**, 741 (1879).

[2] l. c. **7**, 678 (1883).

[3] Travers-Estreicher, Unters. von Gasen, Braunschweig 1905, S. 251.

gibt die Temperatur unter dem herrschenden Drucke an. Wird das Siedegefäß mit einer Vakuumpumpe verbunden, so kann man den Druck beliebig variieren, wobei sich die Temperatur dem Drucke entsprechend von selbst einstellt. Es ist einleuchtend, daß sich dieses Verfahren besonders für Drucke eignet, welche kleiner sind als eine Atmosphäre.

Behufs Anwendung der dynamischen Methode für größere Flüssigkeitsmengen, hat Regnault einen Apparat konstruiert, in welchem durch Verbindung mit einer Vakuum- oder Druckpumpe das Sieden bei beliebigen Temperaturen hervorgerufen wird, wobei der Druck direkt gemessen wird. Ein Rückflußkühler bewirkt, daß die Flüssigkeit nicht wegdestilliert.

Die dynamische Methode eignet sich besonders gut zur Messung der Dampfdrucke verflüssigter Gase, die unter vermindertem Drucke sieden [1]; man kann mit ihrer Hilfe unschwer bis zu Drucken von wenigen (2–5) Millimetern hinuntersteigen. Unter geeigneten Bedingungen gelang es Kahlbaum [2] durch Anwendung einer eigens zu diesem Zwecke konstruierten Quecksilberluftpumpe diese Methode sogar bis zu Drucken von der Größenordnung 0,1 mm zu verwenden.

In meiner Arbeit habe ich mich der sogenannten *Isoteniskope* bedient, welche in letzter Zeit von A. Smith und A. W. C. Menzies [3] konstruiert worden sind. Von den beiden Typen der Apparate, welche Smith und Menzies in Anwendung bringen, ist der eine für die statische, der andere für die dynamische

[1] Travers-Estreicher, Unters. von Gasen, Braunschweig, 1905, S. 249.

[2] Studien über Dampfspannungen. Basel, B. Schwabe, 1893.

[3] Ann. d. Phys. **33,** 971, 989 (1910); Chem. Ztrbl. 1911, **I,** 617 und 618.

Methode bestimmt ; die beigefügten Zeichnungen Fig. 1 und 2 veranschaulichen den Bau der Apparate. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit wurden die Apparate etwas modifiziert, wie im folgenden besprochen wird. Die beiden von mir benutzten Isoteniskope

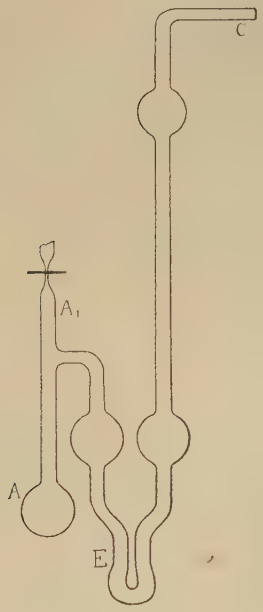



Fig. 1.

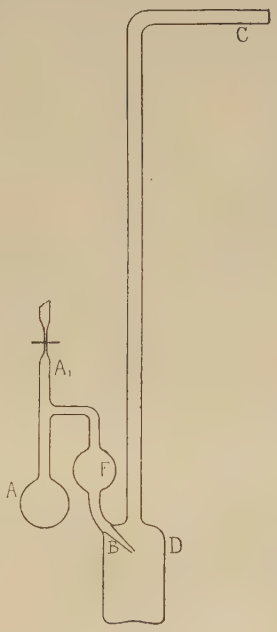



Fig. 2.

wurden von der Firma Karl Kramer, Freiburg i. Br., angefertigt. Um die Füllung der Apparate zu erleichtern, wurde eine Änderung dieser Isoteniskope in dem Sinne vorgenommen, daß man den Hals der Kölbchen A über das Seitenrohr hinaus verlängerte. Die Kügelchen A hatten einen Durchmesser von etwa 20 mm. Die ganze Länge der Isoteniskope betrug annäherend

25 cm. Das Isoteniskop für die statische Methode (Fig. 1) besteht wesentlich aus dem Kölbchen A, in welchem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet; ihr Dampf soll dem äußeren Drucke, welcher künstlich reguliert werden kann, bei gegebener Temperatur das Gleichgewicht halten, was man an der Niveaugleichheit einer Sperrflüssigkeit im U-rohr E beobachtet.

Im Isoteniskop für die dynamische Methode (Fig. 2) bildet sich der Dampf der Flüssigkeit ebenfalls im Kölbchen A und entweicht aus der engen Öffnung des Röhrchens B, unter dem Spiegel der Sperrflüssigkeit im Gefäß D. Man sieht also der Öffnung Gasblasen entsteigen. Wenn durch Regelung des äußeren Druckes die Blasenbildung eben zum Stillstand gebracht worden ist, so ist der Dampfdruck für die betreffende Temperatur erreicht.

Die Weite der Spitzenmündung des Röhrchens B im dynamischen Isoteniskop betrug etwa 1 mm. Dieser Durchmesser darf nicht kleiner sein, denn sonst wird die Kapillaritätskraft relativ groß und die Sperrflüssigkeit würde sogar nach dem Druckausgleich immer hinaufsteigen und man würde keine richtige Dampfspannungen beobachten können. Das Füllen der Isoteniskope geschieht durch das Rohr A, dagegen das der Sperrflüssigkeit durch die Seitenröhrchen C. wobei ein aus einem Stück Reagensrohr ausgezogenes Trichterchen gute Dienste leistet. Ist das Isoteniskop schon gefüllt, so wird das Rohr bei $A_1$ zugeschmolzen.

Will man dasselbe Isoteniskop zu wiederholten Malen gebrauchen, so schneidet man den zugeschmolzenen Teil ab und lötet an seiner Stelle ein neues Röhrchen an. Ist die Sperrflüssigkeit die gleiche wie die zu verdampfende, so kann die Füllung durch das Seitenrohr geschehen. Zu diesem Zwecke wird bei dem sta-

tischen Apparate die Flüssigkeit in das Kügelchen A durch Umdrehen des Isoteniskops hineingebracht; bei dem dynamischen dagegen muß das Kügelchen A erwärmt werden, wobei Luftblasen austreten und beim Abkühlen an deren Stelle die Sperrflüssigkeit, in diesem

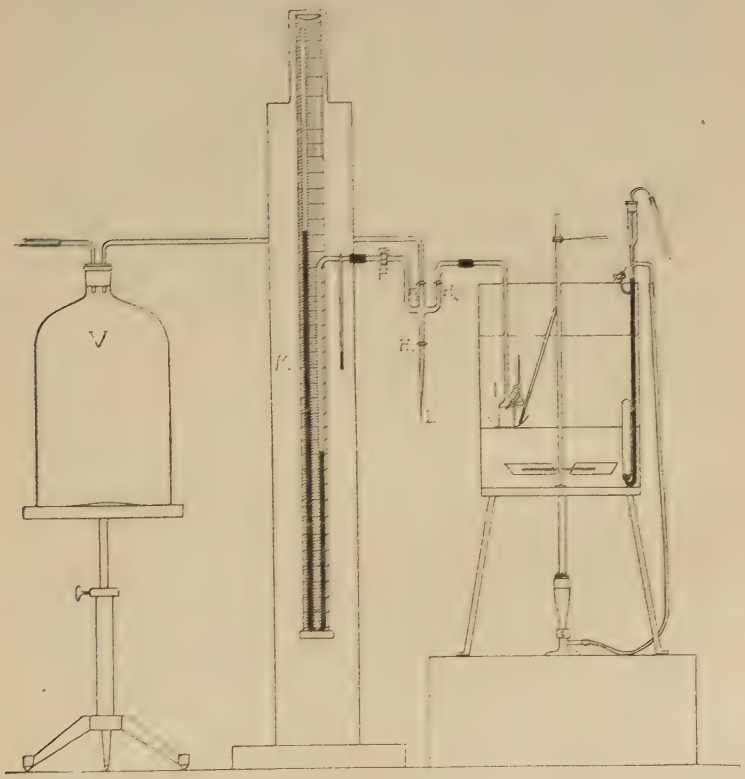



Fig. 3.

Falle also die untersuchte Flüssigkeit, in die Erweiterung F hinaufgezogen wird; durch einfaches Umdrehen fließt sie dann in das Kügelchen A hinein.

Um die Dampfspannung bei einer gewissen Temperatur zu bestimmen, muß sich das Isoteniskop in einem Thermostaten befinden, der auf die gewünschte Temperatur eingestellt ist (Fig. 3). Die Einstellung findet statt mittels eines Thermoregulators. Das Isoteniskop muß sich längere Zeit in der Badflüssigkeit befinden, damit die in ihm befindliche Flüssigkeit die Umgebungstemperatur vollständig annimmt. Als Badflüssigkeit habe ich Wasser verwendet, das sich in einem etwa 8 Liter fassenden Thermostaten befand. Das Wasser wurde mittels eines metallischen Flügelrührers energisch gerührt, welcher durch einen kleinen Elektromotor in Bewegung gesetzt wurde. Das Isoteniskop stand in einem flachen Porzellanschälchen, welches als weißer Hintergrund die aus dem Ansatzröhrchen austretenden Bläschen deutlich zu beobachten erlaubte. Neben dem Isoteniskop tauchte in das Bad ein in Zehntelgrade eingeteiltes Thermometer.

Das Isoteniskop I wurde mittels des Hahnes $H_4$ mit einem Kreuzstück verbunden, welches durch drei weitere Hähne $H_1$, $H_2$ und $H_3$ mit dem Manometer M, mit der Atmosphäre (durch L) und mit dem Vakuumkessel V verbunden war.

Zur Druckmessung wurde ein geschlossenes Quecksilbermanometer verwendet, das an einer Spiegelglasskala befestigt war. Diese wurde mit einem Normal-Metermaßstab aus Invarstahl verglichen, um entsprechende Korrektionen einzuführen. Das Manometer wurde immer mittels eines Lots in vertikaler Lage aufgestellt. Neben der Manometerskala war ein Thermometer aufgehängt, um den abgelesenen Druck auf 0° reduzieren zu können. Sowohl dieses Thermometer wie auch das zweite, das sich in der Badflüssigkeit befand, wurden mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichs-

anstalt in Charlottenburg geeichten verglichen und die erforderlichen Korrektionen berücksichtigt. Die Weite der Manometerröhren war etwa 10 mm, die Korrektionen wegen der Kapillarität hoben sich gegenseitig auf, brauchten also nicht berücksichtigt zu werden. Wegen der relativ beträchtlichen Weite des Rohres wären die Korrektionen ohnehin klein gewesen; im Falle, daß sie beiderseits nicht vollkommen gleich waren, war jedenfalls ihre Differenz zu vernachlässigen. Mittels des Hahnes $H_1$ konnte der Manometer mit dem übrigen Teil der Apparatur verbunden oder davon abgeschnitten werden. Das Manometer zeigte den Druck an, welcher vom Dampf der untersuchten Flüssigkeit ausgeübt wurde, wenn sich dieser Dampf mit ihr im Gleichgewicht bei der gegebenen Temperatur befand. Dieses Gleichgewicht erkennt man, wie oben auseinandergesetzt, an der Niveaugleichheit im U-rohre des Isoteniskopes für die statische Methode, bezw. an dem Aufhören von Dampfblasen im anderen Isoteniskoptypus. Es ist also nötig, diesen im Innern des Kölbchens A herrschenden Dampfdruck durch den äußeren Druck kompensieren, d. h. letzteren nach Bedarf erhöhen oder erniedrigen zu können. Zu diesem Zwecke ist das Kreuzstück durch den einen Hahn $H_2$ mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden, wobei die Vakuumflasche V als Windkessel bezw. «künstliche Atmosphäre» dient; der andere Hahn $H_3$ verbindet den Apparat mit der äußeren Atmosphäre durch das kapillar ausgezogene Röhrchen L.

Diese Vorrichtung funktionierte folgendermaßen: Wurde, während die Luftpumpe im Gang war, die Temperatur etwa erhöht, so verdampfte die Flüssigkeit rasch und destillierte aus dem erwärmten Isoteniskop in die kälteren Apparatenteile außerhalb des Bades,

also in das Kreuzstück bezw. sogar in die Flasche V hinein ; das Isoteniskop entleerte sich und eine weitere Messung wurde unmöglich gemacht. Um diesem Übelstande abzuhelfen, d. h. um das Wegdestillieren unmöglich zu machen, wurde der Hahn $H_3$ etwas geöffnet, wodurch atmosphärische Luft durch die kapillar ausgezogene Röhre L in den Apparat hineintrat, und der Druck entsprechend stieg. Damit dieses nicht zu heftig stattfinde, war eben die Röhre L eng ausgezogen. Der steigende Druck wirkte dem sich entwickelnden Dampfstrom entgegen, so daß die Verdampfung bloß in sehr geringem Maße stattfand ; ein Wegdestillieren der Flüssigkeit wurde also praktisch ganz verhindert.

Die Vakuumflasche V von etwa 6 l Fassungsraum diente dazu, um die Druckschwankungen infolge von etwa unregelmäßigem Funktionieren der Wasserstrahlpumpe zu mildern, und um überhaupt ein Konstanthalten des Druckes zu erleichtern. Wir sehen also, daß im Kreuzstück ein künstlich hergestellter Luftdruck, nicht aber der Dampfdruck der Flüssigkeit herrschte ; dieser Luftdruck wurde aber dem Dampfdruck künstlich genau gleichgemacht, und am Manometer gemessen. Direkt den Dampfdruck im Manometer abzulesen, würde nicht möglich sein, es sei denn, daß sich das Manometer ebenfalls im Bade befände und dessen Temperatur besäße ; sonst würde sich der Dampf im kälteren Raume des Manometerschenkels zur Flüssigkeit kondensieren, was wiederum den Versuch unmöglich machen würde. Da aber das Unterbringen des hohen Manometers im Thermostaten nicht tunlich ist, muß man den Umweg : der Kompensation des Dampfdruckes durch den regulierbaren äußeren Druck unter Zuhilfenahme der « künstlichen Atmosphäre » in Gestalt der Vakuumflasche V, einschlagen, wobei es auf die

— selbstverständlich bei der Reduktion des Druckes auf 0° immer zu berücksichtigende — Temperatur des Manometers nicht ankommt.

Nachdem die einzelnen Bestandteile des Apparates, sowie das Prinzip seiner Arbeitsweise beschrieben worden ist, werden wir jetzt zur Schilderung einer Messung übergehen.

Das Isoteniskop wird zuerst sorgfältig gereinigt, getrocknet und dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die oben beschriebene Weise beschickt. Die Kügelchen brauchen nur etwa zur Hälfte mit der Flüssigkeit gefüllt zu werden. Die Sperrflüssigkeit bei der statischen Methode darf etwa zur Hälfte der Höhe der beiden Schenkel reichen; ihre Menge nimmt aber im Verlaufe des Versuches beständig ab, denn das Wegdestillieren, welches, wie oben erörtert, durch Anwendung der künstlichen Atmosphäre, bedeutend verringert werden kann, ist nie vollständig zu vermeiden, und bei einem länger andauernden Experiment kann es vorkommen, daß die Sperrflüssigkeit die Biegung des U-rohrs nicht mehr verschließt, was den Versuch notwendigerweise zu Ende bringt. Dieser Übelstand tritt besonders bei leichtflüchtigen Substanzen auf. Bei der dynamischen Methode reicht die Sperrflüssigkeit etwa 1–2 mm über die enge Spitzenöffnung. Nun setzt man das Isoteniskop in den Thermostaten hinein und verbindet es mit dem Kreuzstück, wie aus der Abbildung (Fig. 3) ersichtlich. Die Badflüssigkeit wird jetzt auf die gewünschte Temperatur eingestellt, wobei sie beständig gerührt wird. Gleichzeitig fängt man mit dem Evakuieren [1] an bei offenen Hähnen $H_1$, $H_2$ und $H_4$.

[1] Ist die Flasche V ganz frei von Wasser, so kann im Winter mittelst einer sehr energisch wirkenden Wasserstrahlpumpe der Druck bis auf etwa 7 mm erniedrigt werden.

Der anfangs lebhafte Luftblasenstrom, welcher durch die Sperrflüssigkeit hindurchgeht, läßt nach einiger Zeit nach, was davon zeugt, daß das Kölbchen A des Isoteniskops beinahe keine Luft mehr enthält. Um letztere vollständig zu entfernen, muß man noch weiter evakuieren bis der Druck soweit gesunken ist, daß er vorübergehend kleiner ist, als die Dampfspannung der Flüssigkeit bei der herrschenden Temperatur ; die Substanz fängt an zu sieden und der Rest der Luft wird vollständig ausgetrieben. Jetzt muß der Hahn $H_2$ geschlossen werden, wodurch die Saugpumpe abgeschnitten wird ; zu gleicher Zeit wird der Hahn $H_3$ vorsichtig geöffnet, wodurch die Dampfblasenbildung in der Sperrflüssigkeit verlangsamt wird und schließlich aufhört, und zwar dann, wenn bei der statischen Methode die Höhen in den beiden Schenkeln gleich groß geworden sind und bei der dynamischen Methode, wenn in der Sperrflüssigkeit keine Blasen aus dem engen Rohr mehr aufsteigen und sie innerhalb und außerhalb desselben das gleiche Niveau besitzt. Ist ein solcher Zustand erreicht worden, so schließt man den Hahn $H_1$, klopft an den beiden Schenkeln des Manometers und liest die Höhen der beiden Quecksilbersäulen ab. Zu gleicher Zeit wird die Temperatur der Manometerskala, wie auch die der Badflüssigkeit abgelesen. Nun wird die Temperatur der Badflüssigkeit um einige Grade erhöht, die Dampfspannung der untersuchten Flüssigkeit steigt dabei, Bläschen gehen wieder durch die Sperrflüssigkeit, was von neuem durch Regulierung des Lufteintrittes, wie oben, zum Stillstand gebracht wird. Ist der Ruhezustand erreicht, so wird die oben angegebene Operation wiederholt, wodurch man eine zweite Dampfdruckmessung bei einer anderen Temperatur erzielt.

Schließt der Apparat nicht dicht, oder dreht man den Hahn $H_3$ nicht vorsichtig genug, so geschieht es sehr leicht, daß Luft durch die Sperrflüssigkeit zurück in das Isoteniskop eintritt. Diese Luft kann und muß man wieder entfernen durch Öffnen des Hahnes $H_2$; sonst würde im Kölbchen A (Fig. 1 und 2) ein Druck herrschen, welcher aus dem Dampfdruck plus dem Partialdruck der beigemischten Luft zusammengesetzt wäre; infolgedessen würde die Dampfspannungsmessung wesentlich höher ausfallen als der Wirklichkeit entspricht.

Will man ganz sicher sein, daß der abgelesene Druck bei einer gewissen Temperatur richtig gemessen wurde, so stellt man den Ruhezustand in der oben angegebenen Weise wiederholt ein, was durch zweckmäßiges Hineinlassen von Luft und nachheriges Evakuieren geschieht. Gleiche Resultate zeugen von der Richtigkeit des Versuches.

## II. Reinigung oder Bereitung der untersuchten Substanzen.

Als Untersuchungsgebiet wurden in meiner Arbeit die Benzolkohlenwasserstoffe gewählt, die der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-6}$ entsprechen. Es wurden dreizehn Kohlenwasserstoffe untersucht, welche bis zu drei Kohlenstoffatomen in den Seitenketten enthielten; es waren dieses: $C_6H_6$: Benzol, $C_7H_8$: Toluol, $C_8H_{10}$: o-, m-, p-Xylole und Äthylbenzol, $C_9H_{12}$: Mesitylen, Pseudocumol, Propylbenzol, Isopropylbenzol und o-, m-, p-Methyläthylbenzole. Von den vierzehn möglichen Substanzen wurde also nur das Hemellitol (v-Trimethylbenzol) nicht untersucht aus später auszuführenden Gründen. Vor der Untersuchung mußte ein jeder

Körper sorgfältig gereinigt werden ; denn, wie bekannt, und wie speziell G. Tamman [1] gezeigt hat, haben sogar sehr kleine Beimengungen fremder Substanzen auf die Dampfspannung des zu prüfenden Körpers einen großen Einfluß.

Die im Weiteren angegebenen Siedepunktsgrenzen beziehen sich auf die Hauptmasse des verwendeten Präparates, von welchem man wo möglich eine größere Quantität der Reinigung und Fraktionierung unterwarf. Zur Dampfdruckmessung wurde von dieser möglichst konstant siedenden Fraktion die mittlere Portion verwendet, deren Siedepunkt also in noch engeren Grenzen lag. Es sei noch bemerkt, daß es beim Reinigen von Substanzen mittels fraktionierter Destillation nicht so sehr darauf ankommt, ob die am Destillierthermometer abgelesene Siedetemperatur den in irgend einer Tabelle gefundenen Wert besitzt, denn dieses hängt ja von dem jeweiligen Luftdruck, der Genauigkeit des Thermometers, der Länge des herausragenden Fadens u. a. ab, was man bei einer fraktionierten Destillation nicht in allen Einzelheiten berücksichtigen kann. In einem solchen Falle ist nicht die Höhe, sondern die Konstanz der Siedetemperatur für die Reinheit des Produktes ausschlaggebend, was schon Ramsay und Young (a. a. O.) hervorheben.

### Benzol, $C_6H_6$ .

Zur Verwendung gelangte das thiophenfreie krystallisierbare Benzol der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin. Es wurde zuerst von eventuellen Spuren von Wasser durch Destillation über Natriumdraht befreit.

[1] Wied. Ann., **32**, 683 (1887).

Zu diesem Zwecke wurde es in einen Rundkolben gebracht, dessen Hals einen mit Kugeln versehenen Destillieraufsatz trug; letzterer wurde bis etwa $^2/_3$ seiner Höhe mit Natriumdraht gefüllt. Beim Destillieren kam also nicht die siedende Flüssigkeit als solche, sondern ihr heißer Dampf mit dem Natrium in Berührung. Das in einer sorgfältig getrockneten Vorlage aufgefangene Destillat erwies sich als (völlig klar) wasserfrei, während dies nicht der Fall war, wenn die Destillation in der üblichen Weise ausgeführt wurde, d. h. nachdem einige Scheibchen Natrium in die Flüssigkeit gebracht worden waren. Um das Benzol noch möglichst weiter zu reinigen, wurde es wiederholt zum Ausfrieren gebracht. Darauf wurde das Benzol wieder über Natriumdraht destilliert, weil bei jener Operation das Benzol vielleicht Spuren von Wasser aus der Luft angezogen haben konnte.

### **Toluol,** $C_6H_5 . CH_3$ .

Das Toluol, von der Firma E. Merck, Darmstadt, als chemisch rein bezogen, zeigte keinen konstanten Siedepunkt. Es wurde einer mehrmaligen fraktionierten Destillation unterworfen, bis es schließlich gelang, eine Fraktion zu erhalten, die fast konstant siedete. Diese Fraktion wurde ebenso wie das Benzol über Natriumdraht destilliert. Das Destillat zeigte dann den konstanten Siedepunkt 111°.

Es sei bemerkt, daß da der Schmelzpunkt des Natriums (98°) niedriger ist als der Siedepunkt des Toluols (110.3°), der Natriumdraht im Destillieraufsatz schmolz in dem Maße als die Toluoldämpfe mit ihm in Berührung kamen. Das flüssige Metall tropfte dann in den Destillierkolben herunter. Auf diese Weise

wurde, trotz dem Unterschiede in der Siedetemperatur des Toluols und der Schmelztemperatur des Natriums doch erreicht, daß die an Wasser relativ reichsten ersten Anteile des heißen Dampfes durch das Natrium direkt getrocknet wurden; die weiteren Anteile des Toluols wurden wie gewöhnlich abdestilliert, während das Natriummetall in der Flüssigkeit schwebte.

### o-, m- und p-Xylol, $C_6H_4.(CH_3)_2$ .

Das o-Xylol war von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen worden. Schon nach zweimaliger fraktionierter Destillation über Natrium zeigte es scharf den konstanten Siedepunkt 141°–141 $^1/_2$° bei $B_0$ = 712 mm.

Das von der gleichen Firma gelieferte meta-Xylol wurde zunächst über Calciumchlorid getrocknet. Nach wiederholten fraktionierten Destillationen ging es bei 135°–136° über; der reduzierte Barometerstand betrug 708 mm.

Auch das p-Xylol entstammte der genannten Firma. Es zeigte, nachdem es ebenso wie das Orthoprodukt zweimal über Natrium destilliert worden war, den konstanten Siedepunkt 135°–135 $^1/_2$° bei einem Barometerstand von 708 mm.

### Äthylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$ .

Das angewandte Äthylbenzol wurde, im hiesigen II. chemischen Laboratorium nach der von Radziewanowski [1] modifizierten Friedel-Crafts'schen Methode aus Benzol und Äthylbromid mit Aluminium-

[1] Rozpr. Akad., Kraków **32**, 126 (1896); Ber. d. D. ch. Ges. **28**, 1135 (1895).

spänen und Quecksilberchlorid als Kondensationsmittel, bereitet (vgl. unten, bei Isopropylbenzol). Es siedete nach der Fraktionierung bei 133°–134°, — der reduzierte Barometerstand betrug 706 mm.

**Mesitylen,** $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 5).

Das symmetrische Trimethylbenzol, das Mesitylen, der Firma C. A. F. Kahlbaum, wurde mehrere Male fraktioniert. Das bei 162°–163° übergangene Destillat wurde für die Untersuchung angewandt, — der reduzierte Barometerstand betrug 698 mm.

**Pseudocumol,** $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 4).

Das asymmetrische Trimethylbenzol wurde ebenfalls von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen. Da diesem Produkt relativ viel Wasser beigemengt war, mußte es zweimal über Natrium destilliert werden. Es war ziemlich schwer, eine konstant siedende Fraktion zu erhalten ; schließlich aber gelang es, eine solche zu bekommen, die gleichmäßig bei 164.5°–165.5° siedete bei einem Barometerstand von 702 mm.

Das vicinale Trimethylbenzol, das Hemellitol, befindet sich nicht im Handel, und die in der Literatur angegebenen Darstellungsmethoden sind viel zu kompliziert und geben eine zu geringe Ausbeute, als daß man es in genügend großer Menge erhalten könnte, um es nachher einer vollkommenen Reinigung zu unterziehen. Aus diesen Gründen habe ich auf die Untersuchung des Hemellitols verzichtet.

**n-Propylbenzol,** $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ .

Das normale Propylbenzol habe ich aus normalem Propylbromid und Brombenzol nach der Wurtz-Fittigschen Methode bereitet. Das letztere wurde durch direkte Einwirkung von Brom auf Benzol erhalten.

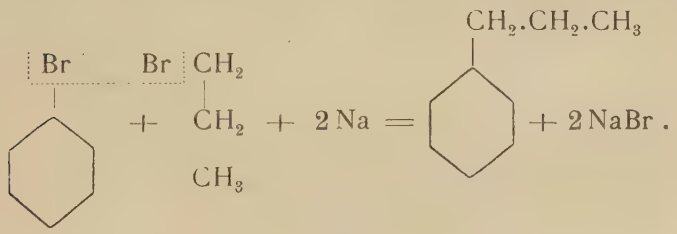
Das Verfahren, das dabei eingeschlagen wurde, entspricht demjenigen, welches im Buche von Levy und Bistrzycki[1] ausführlich angegeben ist.

Aus 100 g Benzol und 220 g Brom erhielt ich nach fraktionierter Destillation 115 g Brombenzol vom Siedepunkt 150°–153° bei einem Barometerstand von 696 mm. Ich habe die Siedegrenzen nicht weiter verengt, weil es nur als Ausgangsprodukt für das noch sorgfältig zu reinigende Propylbenzol dienen sollte. Daneben gewann ich etwa 15 g p-Dibrombenzol, das durch Fraktionierung leicht entfernt wurde.

Zur Bereitung des Propylbenzols wurden 53 g Brombenzol, 48 g n-Propylbromid (von der Firma C. A. F. Kahlbaum), 22 g Natriumdraht und 85 g Äther verwendet. Letzterer war über Calciumchlorid getrocknet und über metallischem Natrium destilliert worden. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion sehr heftig vor sich, so daß der Äther rasch abdestilliert und die Ausbeute an dem erwünschten Produkt sehr verringert wird. Die Reaktion wurde also bei der Temperatur des schmelzenden Eises ausgeführt. Die Mischung der Bromide wurde in nur kleinen Anteilen, zu dem im Äther befindlichen Natriumdraht hinzugefügt; das Natriummetall wandelte sich dabei in ein schmutzigblaues Krystallpulver von Natriumbromid um. Der

[1] Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate, IV. Aufl., S. 95 (1902).

Kolben wurde, nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, um den Vorgang möglichst zu Ende zu führen. Darauf wurde aus dem Reaktionskolben der Äther abdestilliert und dann die Kondensationsprodukte über rußender, freier Flamme destilliert. Das Destillat wurde mehrmals fraktioniert. Aus zwei Versuchen, die in oben angegebenen Mengen ausgeführt wurden, deren erster aber infolge der zu heftigen Reaktion eine geringe Ausbeute lieferte, erhielt ich 38 g chemisch reines Propylbenzol vom Siedepunkt 155–156° bei einem Barometerstand von 710 mm. Außerdem wurden noch einige Gramme höher und niedriger siedende Kohlenwasserstoffe aufgefangen. Die hier zur Verwendung kommende Reaktion läßt sich durch die folgende Gleichung darstellen :




**Isopropylbenzol,** $C_6H_5 . CH(CH_3)_2$ .

Das Isopropylbenzol bereitete ich nach der Methode von Friedel und Crafts, indem ich die erwähnte Abänderung von Radziewanowski [1] benutzte. Dieselbe beruht darauf, daß man statt Aluminiumchlorid ein Gemisch von Aluminium und krystallisiertem, ganz

[1] Ber. d. D. ch. Ges., **28,** 1135, (1895).

wasserfreiem Quecksilberchlorid verwendet. Die Wirkung bleibt dieselbe, weil

$$3\,HgCl_2 + 2\,Al = 3\,Hg + 2\,AlCl_3 \quad \text{ist.}$$

Das auftretende freie Quecksilber stört die Reaktion nicht. Das Sublimat muß man, seiner Hygroskopicität wegen, in größeren wasserfreien Krystallen anwenden, die erst kurz vor der Reaktion gepulvert werden dürfen; das Pulvern ist übrigens nicht unbedingt notwendig. Das Aluminium ist am besten als Gries zu verwenden und muß vollständig trocken sein.

Die Modifikation von Radziewanowski vermeidet die Schwierigkeit, die darin liegt, daß Aluminiumchloridpräparate nur schwer ganz rein und trocken erhalten und noch schwerer in solchem Zustande aufbewahrt werden können. Je nach der Darstellungsweise und dem Alter des Präparates bekommt man verschiedene, gewöhnlich schwer vorauszusehende Wirkungen des Kondensationsmittels. Wird dagegen das Aluminiumchlorid aus Sublimat und Aluminium hergestellt, so ist seine Wirkungsweise immer dieselbe, und es ist sehr leicht die Quantität des Kondensationsmittels durch Abwägen des Metalls und des Salzes genau zu bemessen.

Zu einer Reaktion wurden angewandt 50 g n-Propylbromid (von C. A. F. Kahlbaum), 320 g Benzol über Natriumdraht destilliert, 33 g Sublimat und 2,2 g Aluminiumgries. Diese Synthese wurde also zunächst nicht mit dem Isopropylbromid, sondern mit dem normalen Propylbromid und zwar in der Siedehitze ausgeführt. Nach Untersuchungen von Gustavson[1],

[1] Ber. d. D. chem. Ges., **11**, 1251 (1878).

Silva [1], Schramm [2] schien es, daß bei der Synthese von Friedel und Crafts eine Umlagerung des primären in ein sekundäres Alkyl stattfände, daß man also aus Normalpropylbromid das Isopropylbenzol erhalten müsse, was auch tatsächlich aus den Versuchen von Gustavson und Silva hervorging. Einigen Zweifel konnte man hegen, ob die ganze Menge des Alkyls unter allen Umständen eine Umlagerung erfahre, da wiederum Versuche von Seńkowski [3] über das tertiäre und von Estreicher [4] über das sekundäre Butylbenzol zeigten, daß ein beträchtlicher Teil des Alkyls in jenen beiden Fällen unverändert bleibt.

In der zitierten Arbeit von Silva, welcher ohne weiteres annimmt, daß aus Normalpropylchlorid derselbe Kohlenwasserstoff entsteht wie aus Isopropylchlorid, ist für das zweite Produkt ein Siedepunkt angegeben, der um 1.5° höher liegt als der des ersten (S. 218 und 219), was man nur durch Beimengung des n-Propylbenzols erklären kann. Nach den Untersuchungen von Estreicher war es aber wahrscheinlich, daß die erstrebte Umlagerung doch quantitativ verlaufen würde, wenn man in der Siedehitze arbeitete. Es wurde also in folgender Weise verfahren:

[1] Bull. soc. Chim. **43,** 317 (1885).

[2] Kosmos, (Lemberg) **13,** (1888); Monatsh. f. Chem. **9,** 613 (1888).

[3] Rozpr. Akad. Krak. **20,** 223 (1890); Ber. d. D. ch. Ges., **23,** 2417 (1890). Seńkowski konstatierte die Anwesenheit eines im Lichte bromierbaren Kohlenwasserstoffs in seinem tertiären Butylbenzol (Trimethylphenylmethan), was jedenfalls nur durch nicht vollständige Umlagerung der Isobutyls zu tertiärem Butyl zu deuten ist.

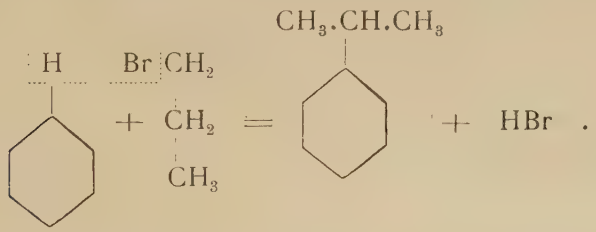
[4] Rozpr. Akad. Krak. **33,** 398 (1898); Ber. d. D. ch. Ges., **33,** 436 (1900).

Zuerst wurden zu 160 g unter Rückflußkühlung siedenden Benzol die ganze Menge von Sublimatpulver und Aluminiumgries hinzugefügt. Die unvermeidlichen Spuren von Wasser wurden dabei unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Chlorwasserstoff beseitigt. Wenn nach kurzer Zeit die Flüssigkeit etwas gelblich wurde, was von der Bildung von unzersetztem und in Lösung gehendem Aluminiumchlorid zeugte, wurde ein Gemisch von 50 g n-Propylbromid und 100 g Benzol tropfenweise hinzugesetzt, wobei dafür Sorge getragen wurde, daß die Reaktion ruhig, nicht zu stürmisch vor sich ginge. Schließlich wurden die verwendeten Gefäße und der Tropftrichter mit 60 g Benzol nachgespült und der Reaktionskolben noch etwa eine halbe Stunde nach dem Aufhören der lebhaften Reaktion auf die Siedetemperatur des Gemisches erhitzt. Zu langes Kochen begünstigt die Bildung von Nebenprodukten. Die bei der Reaktion entweichende Bromwasserstoffsäure wurde in Wasser absorbiert. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde es mittels Eis und Wasser im Kolben zersetzt. Die obere von den dabei entstehenden beiden Schichten, besteht aus einer Benzollösung der propylierten Benzole, die untere, wässrige Schicht enthält in Emulsion etwas Kohlenwasserstoffe sowie das bei der Zersetzung mittels Wasser entstehende Aluminiumhydroxyd. Außerdem befanden sich im Kolben etwa 2 $cm^3$ frei gewordenes Quecksilber.

Im Scheidetrichter wurde das Quecksilber und die wäßrige Schicht von der Benzollösung getrennt. Um das Propylbenzol möglichst vollständig zu gewinnen, wurde jene wäßrige Emulsion einige Male mit reinem Benzol ausgeschüttelt, welches dann der erwähnten Benzollösung zugesetzt wurde. Diese wurde 2 Tage lang über Calciumchlorid getrocknet und darauf der

Destillation unterworfen. Nach mehrmaliger Fraktionierung wurden 27 g, entsprechend 55.3 Prozent der berechneten Menge Propylbenzol vom Siedepunkt 150°–153° bei einem Barometerstand von 708 mm erhalten. Außerdem wurden noch 6 g höher siedende Kohlenwasserstoffe aufgefangen, welche ich einer Destruktion (vgl. Radziewanowski [1]) unterwarf. Zu diesem Zwecke habe ich 0.3 g Aluminiumgries, 4.5 g Sublimat und 40 g Benzol verwendet. Die Destruktion gab noch etwa 4 g Propylbenzol, was im Ganzen einer Ausbeute von 64 Prozent entspricht.

Die zu erwartende Reaktion sollte nach folgendem Schema verlaufen:



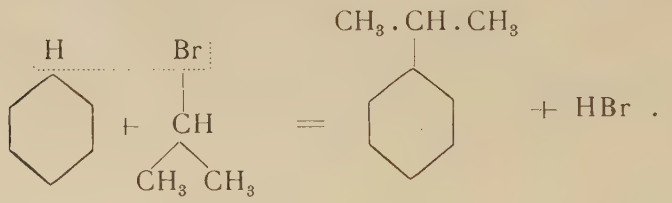

Die recht weiten Grenzen, innerhalb deren der erhaltene Kohlenwasserstoff siedete, ließ die Beimengung von Normalpropylbenzol nicht absolut ausgeschlossen erscheinen. Der Siedepunkt des letzteren liegt bei 155°, während Isopropylbenzol etwa um 5° niedriger siedet. Es erschien also geboten, ein Isopropylbenzol darzustellen, welches sicher frei von dem normalen Isomeren wäre. Aus diesem Grunde wurde ganz analog, wie oben berichtet, und mit den gleichen Mengen der Ausgangssubstanzen Isopropylbenzol aus Isopropylbromid statt aus primärem Propylbromid

[1] Rozpr. Akad., Kraków **32,** 126 (1896); Ber. d. D. ch. Ges. **28,** 1135 (1895).

dargestellt. Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation wurden 23 g (entsprechend 47.1 Prozent) Isopropylbenzol vom Siedepunkt 149°–150° bei einem Barometerstand von 696 mm gewonnen.

Bei der Ausführung dieser Reaktion muß man achtgeben, daß während des Zutropfens des Isopropylbromids das Benzol nicht zu stark siede, sonst könnte sich das Bromid verflüchtigen, weil sein Siedepunkt etwa 20° unter dem des Benzols liegt, und die Ausbeute könnte dadurch vermindert werden. Bei dem primären Bromid ist diese Gefahr nicht so groß, da der Unterschied der Siedepunkte nur 10° beträgt.

Die hier vor sich gehende Reaktion entspricht der Gleichung:




**o-, m- und p-Methyläthylbenzol,** $C_6H_4:(CH_3)(C_2H_5)$ .

Das ortho-Methyläthylbenzol habe ich nach Ad. Claus und Fr. Mann[1] dargestellt. 100 g o-Bromtoluol und 100 g Äthylbromid (beide von Kahlbaum) wurden in 700 cm³ Äther aufgelöst und mittels 60 g Natriumdraht kondensiert. Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation wurden 28 g, d. h. 40 % der auf Bromtoluol bezogenen theoretisch möglichen Menge erhalten. Die oben erwähnten Autoren geben den Siedepunkt dieses Produkts zu 158°–159° an, ohne

[1] Ber. d. D. ch. Ges., **18,** 1121 (1885).

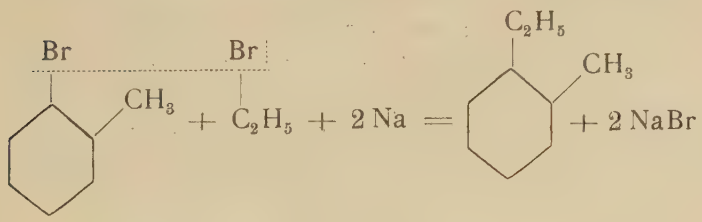
den Barometerdruck zu nennen. Da Freiburg i. Ue. um etwa 400 Meter höher liegt als Freiburg i. Br., wo Claus arbeitete, sollte es hier niedriger sieden; es trat aber das Umgekehrte ein — es siedete bei 159 ½°–160 ½°. Um mich von der Reinheit dieses Produktes zu überzeugen, habe ich es der Elementaranalyse unterworfen.

0.1149 g Substanz lieferten
0.3793 g $CO_2$ und
0.1086 g $H_2O$

| | Gefunden: | Berechnet für $C_9H_{12}$: |
|---|---|---|
| % C | 90.03 | 89.93 |
| % H | 10.59 | 10.07 |

Die obigen Zahlen stimmen also hinreichend mit der Formel $C_9H_{12}$ überein; ein anderer Kohlenwasserstoff als der zu erwartende dürfte demnach nicht vorliegen. Der Unterschied in den Siedetemperaturen des Produktes von Claus und Mann und des von mir dargestellten läßt sich vorläufig nicht ohne weiteres erklären.

Die Reaktion verläuft hier nach folgendem Schema:




Nebenbei sei bemerkt, daß bei der fraktionierten Destillation zwischen 110° und 115° etwas mehr als

10 g einer Flüssigkeit erhalten wurde, die auf Grund ihres Geruches und Siedepunktes leicht als Toluol zu identifizieren war. Das Auftreten von Toluol bei der analogen Darstellung von p-Äthyltoluol wurde bereits von Glinzer und Fittig [1] beobachtet.

Als Ausgangsprodukt für das meta-Metyläthylbenzol verwandte ich m-Bromtoluol, das ich aus m-Toluidin selbst bereitete. In diesem ersetzte ich nach der allgemeinen Methode von Sandmeyer, d. h. durch Diazotieren bei 0° und Einwirkung von Bromwasserstoff, bei Gegenwart von Cuprobromid, die Gruppe $-NH_2$ durch Brom.

Da für diese Darstellung des m-Bromtoluols keine spezielle Vorschrift zu finden war, habe ich mich im allgemeinen an die Vorschrift für die analoge Darstellung des Brombenzols gehalten, wie sie z. B. von Erdmann [2] angegeben ist.

150 g Kupferspäne wurden in etwa 190 $cm^3$ Wasser mit 150 g Brom in Gegenwart von 225 g Kaliumbromid zu Kupferbromür verbunden. Um das etwa entstandene Kupferbromid vollständig zu reduzieren, wurde der Kolbeninhalt mit einem Gemisch aus je 47 $cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure und Wasser etwa eine Viertelstunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt.

Unterdessen wurde die Diazolösung bereitet: 200 g m-Toluidin wurden in eine Mischung von 130 $cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure und 750 $cm^3$ Wasser eingetragen; der erhaltene Krystallbrei wurde mit 1150 $cm^3$ Wasser und 1 ½ kg fein gestoßenem Eis versetzt.

[1] Lieb. Ann. **136,** 312 (1865).

[2] Bender-Erdmann, chem. Präparatenkunde Bd. **2,** S. 58 (1894).

War die Temperatur auf 0° gesunken, so wurde eine eiskalte Lösung von 128 g Natriumnitrit in 1125 $cm^3$ Wasser unter sehr energischem Rühren hinzugegeben. Nun wurde die Kupferbromürlösung in ein geräumiges Gefäß gegossen und die Diazolösung unter möglichst kräftigem Rühren in raschem Tempo zufließen gelassen. Es bildete sich ein orangegelber Brei, welcher sich unter Abscheidung von Stickstoff bald zu zersetzen anfing, wobei die Tropfen des entstehenden m-Bromtoluols größtenteils zu Boden fielen und sich zu einer öligen Schicht vereinigten, zum Teil aber, von den Stickstoffblasen mitgerissen, sich im oben aufschwimmenden Schaum ansammelten. Sowohl das untere Öl wie auch der Schaum werden nach ein- bis zweitägigem Stehen von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. Die Ölschicht des Destillats wird in einem Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit verdünnter Natronlauge gewaschen, um das mitentstandene Kresol zu entfernen, mit gestoßenem Kaliumhydroxyd getrocknet und darauf destilliert. Es ergab sich eine Ausbeute von 65 g des gereinigten Produkts, was etwas mehr als 20 % der theoretisch möglichen bedeutet.

Das Präparat wurde dreimal auf diese Weise bereitet, wobei man im ersten Versuche, wegen zu langsamen Arbeitens, eine weit geringere Ausbeute, nämlich kaum 10 %, erhielt; der zweite Versuch ergab bereits fast 19 %, der dritte und letzte ist oben ausführlicher beschrieben. Mit Hilfe einer ähnlichen Methode hat Wróblewski [1] das ortho-Bromtoluol dargestellt, wobei die Ausbeute nur 10 % betrug.

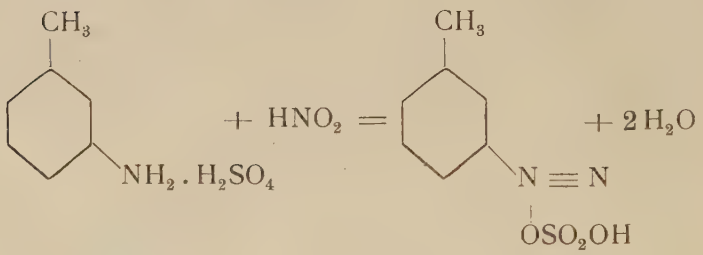
Nach wiederholter fraktionierter Destillation siedete

[1] Lieb. Ann., **168,** 153 (1873).

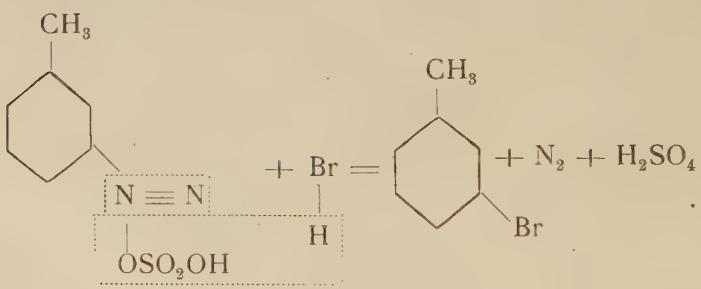
das meta-Bromtoluol in den Grenzen von 176°–181°. Da es nur als Ausgangsprodukt weiter verwendet werden sollte, habe ich seine Siedepunktsgrenzen nicht mehr verengt.

Die hier stattfindende Reaktion veranschaulichen die Gleichungen:

I.




II.




Wróblewski [1] hat das meta-Äthyltoluol nach der Methode von Wurtz-Fittig aus m-Bromtoluol und Äthylbromid bereits dargestellt. Wir finden aber in seiner Arbeit keine Angaben darüber, welche Verhältnismengen der reagierenden Körper anzuwenden sind, um die beste Ausbeute zu erzielen.

[1] Ber. d. D. chem. Ges., **7**, 1680 (1874).

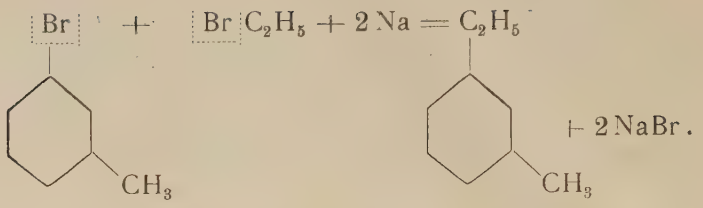
Ich habe folgende Mengen verwendet: 100 g m-Bromtoluol, 100 g Äthylbromid (von Kahlbaum bezogen), 60 g Natrium und 200 $cm^3$ Äther. Da Wróblewski empfiehlt, diese Reaktion in der Siedehitze am Rückflußkühler auszuführen, so war ich der Meinung, daß sie in der Zimmertemperatur gar nicht vor sich gehen würde. Das war aber doch der Fall: die Reaktion setzte bald ein, schon nach wenigen Minuten verlief sie sehr heftig und ließ sich erst durch Abkühlen mittels eines kalten Wasserstromes einigermaßen zum Stillstand bringen. Dieses Abkühlen ist notwendig, da sich sonst viele Nebenprodukte bilden [1].

Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, erhitzte ich das Reaktionsgemisch 2 Tage lang unter Rückfluß auf einem Wasserbade. Auch hier ließen sich wie bei der Darstellung von o-Äthyltoluol als Nebenprodukt etwa 10 g Toluol isolieren. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht also als Nebenprodukt bei der Darstellung von allen drei Äthyltoluolen [2].

Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation wurden 22 g reines Produkt, d. h. 31 % der theoretisch möglichen Menge, vom Siedepunkt 158°–159° erhalten. Denselben Siedepunkt hat auch Wróblewski [3] gefunden. Daneben bekam ich 12 g höher siedende Kohlenwasserstoffe.

Der Prozeß läßt sich folgendermaßen darstellen:

[1] Glinzer und Fittig, Lieb. Ann., **136**, 312 (1865).
[2] Ibidem.
[3] Ber. d. D. chem. Ges., **7**, 1680 (1874).




Das para-Methyläthylbenzol ist schon vielmals nach der Methode von Wurtz-Fittig sowohl mittels Äthyljodid als auch mittels Äthylbromid bereitet worden. Glinzer und Fittig haben in der bereits angeführten Arbeit wohl kein ganz reines p-Äthyltoluol unter den Händen gehabt, da ihr Ausgangsprodukt durch direktes Bromieren von Toluol dargestellt worden war, also neben der Para- auch die Orthoverbindung enthalten hatte. Statt fest zu sein, war es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig [1] und besaß einen um mehr als 6° zu niedrigen Siedepunkt (179° statt 185,2°).

Nach George Defren [2] ist die Ausbeute bei Verwendung von Äthylbromid 30–35 %, also viel größer als bei Äthyljodid, welches nur sehr geringe Mengen Äthyltoluol liefert. Nach Jannasch und Dieckmann [3] wird die beste Ausbeute erhalten, wenn man in kleinen Mengen arbeitet, und etwa 25–30 g Bromtoluol auf einmal nimmt. Ich habe daher das Präparat in vier Anteilen bereitet. Jedesmal nahm ich 25 g p-Bromtoluol, 25 g Äthylbromid (beides von Kahlbaum), 15 g Natriumdraht und 50 cm³ Äther [4].

[1] Lieb. Ann., **136,** 302 (1865).

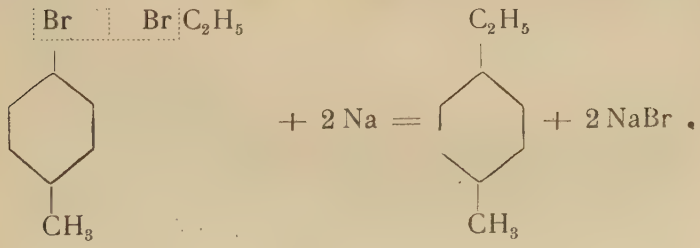
[2] Ber. d. D. chem. Ges., **28,** 2648 (1895).

[3] Ber. d. D. chem. Ges., **7,** 1513 (1874).

[4] Es sei hier bemerkt, daß beim Auflösen des p-Bromtoluols in Äthylbromid so viel Wärme absorbiert wird, daß die Luftfeuchtigkeit sich auf dem Gefäße in Gestalt von Reif absetzt.

Der Schmelzpunkt des angewandten p-Bromtoluols war 28°, also um einen halben Grad niedriger als er in der Literatur[1] angegeben ist. Jede Portion befand sich in einem 200 cm³ fassenden Kolben, der während der Reaktion durch fließendes Wasser gekühlt wurde. Den Anfang der Reaktion konnte man etwa nach einer Stunde bemerken und nach ungefähr 3–4 Stunden war sie zu Ende. Zuletzt wurde das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Alle vier Anteile gaben gleiche Ausbeuten an Rohprodukt; nach der Fraktionierung erhielt ich 23 g, d. h. 33 % der theoretisch möglichen Menge, vom Siedepunkt 158°–159°. Die Differenz in der Siedetemperatur (161–162°, Jannasch, Dieckmann) findet ihre Erklärung in der hohen Lage von Freiburg i. Ue. (etwa 640 m).

Der chemische Vorgang ist dem bei dem ortho- und meta-Produkt angegebenen analog:




## III. Die Messungen der Dampfspannung.

Der Verlauf der Dampfspannungskurven der von mir untersuchten Substanzen aus der Benzolreihe ist in den beigefügten Tabellen und Tafeln wiedergegeben. In der Fig. 4 sind die Kurven aller Substanzen dar-

[1] z. B. Defren, Ber. d. D. chem. Ges., **28**, 2649 (1895).

gestellt, die in dieser Arbeit untersucht worden sind, alle in demselben Maßstabe gezeichnet, wodurch ihre gegenseitige Lage ersichtlich gemacht wird. Um den Verlauf der Kurven und die Lage der experimentell festgestellten Punkte genau übersehen zu können, sind außerdem noch spezielle Fig. 5 bis 9, entworfen worden, welche je 2 oder 3 Glieder dieser Reihe enthalten. Die Gruppierung dieser Kurven geschah womöglich nach der Analogie des Baues, indem man dafür Sorge trug, daß die einzelnen Kurven nicht zu dicht an einander zu liegen kämen, wodurch die experimentell bestimmten und in der Zeichnung eingetragenen Punkte durcheinander geraten könnten. Die Kurven entsprechen den Werten, die aus den unmittelbaren Versuchsdaten nach dem Ausgleichungsverfahren von Ramsay und Young [1] berechnet wurden.

Diese Methode, welcher die uns bereits bekannte (Einleitung, S. 13) Formel

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1'}{T_2'} + q\,(T_1 - T_1')$$

zugrunde liegt, erlaubt die ganze Dampfdruckkurve einer Substanz aus nur zwei Dampfdrucken zu berechnen mit Hilfe der experimentell genau festgelegten Dampfdruckkurve einer andern Substanz. Noch zweckmäßiger ist es, wenn nicht nur zwei, sondern eine Reihe von solchen Punkten bekannt sind, mit Hilfe des erwähnten Verfahrens unter Benutzung dieser sämtlichen Punkte eine mittlere Linie zu zeichnen, wodurch zufällige Abweichungen ausgeglichen werden.

Praktisch gestaltet sich das Verfahren folgendermaßen : Für einen jeden Dampfdruck der untersuchten

[1] Travers-Estreicher, Unters. von Gasen, Braunschweig, 1905, S. 257.

Substanz sucht man die Temperatur der Vergleichssubstanz bei demselben Drucke. Sowohl diese Temperatur wie die des untersuchten Körpers wird in Graden der absoluten Skala ausgedrückt und das Verhältnis der beiden berechnet, wobei man die Temperatur der Hilfssubstanz als Divisor nimmt. Diese Verhältniszahl und die absolute Temperatur der Hilfssubstanz werden als Koordinaten auf Millimeterpapier aufgetragen ; die resultierenden Punkte liegen, falls die Messungen ganz genau waren, auf einer geraden Linie. Hat man eine solche Gerade gezeichnet, so ist es möglich, von ihr bei einer jeden Temperatur der Hilfssubstanz das Verhältnis der absoluten Temperaturen beider Stoffe abzulesen ; das Produkt dieser abgelesenen Zahlen, also der beiden Koordinaten, gibt die absolute Temperatur des untersuchten Körpers, bei welcher der Dampfdruck derjenige ist, den die Hilfssubstanz bei der abgelesenen Temperatur aufweist.

Ein Beispiel möge dieses scheinbar verwickelte, tatsächlich aber höchst einfache Verfahren erläutern : die Gerade, welche sich für das o-Methyläthylbenzol ergab, indem man als Hilfssubstanz Wasser genommen hatte, zeigt uns, daß bei der absoluten Temperatur 300° für das Wasser das Verhältnis der absoluten Temperaturen $T_{C_9H_{12}} : T_{H_2O}$ gleich 1.12925 ist. Diese Zahl, mit der Temperatur 300° multipliziert, gibt 338.77° als absolute Temperatur des Kohlenwasserstoffs, bei welcher der Dampfdruck 26.75 mm beträgt, das heißt : Der Dampfdruck dieses Kohlenwasserstoffs bei +65.77° ist gleich demjenigen des Wassers bei 300° abs. = +27°.

Da eine jede Messung mit einem Fehler behaftet sein muß, werden selbstverständlich diese einzelnen Punkte nie genau auf einer Geraden liegen können. Es wird aber in der Regel ein Leichtes sein, eine mittlere

Gerade zu ziehen, längs deren die bestimmten Punkte mit geringen Abweichungen nach beiden Seiten liegen; in der Regel werden zahlreiche Punkte sich tatsächlich auf der Geraden befinden. Von dieser Geraden werden in regelmäßigen Abständen Punkte abgelesen und ihre Koordinaten, wie oben angegeben, zur Berechnung von korrigierten Werten der Dampfdrucke verwendet.

Dieses Verfahren erlaubt also nicht nur die beobachteten Werte zu korrigieren und dazwischenliegende zu interpolieren, sondern auch Werte, welche außerhalb des Versuchsbereiches liegen, bis zu einer gewissen Entfernung zu extrapolieren, indem man die den gesuchten Temperaturen der Hilfssubstanz entsprechenden Temperaturverhältnisse abliest. Wählt man z. B. als Hilfssubstanz Wasser, so entspricht der Koordinate 373° abs. eine Verhältniszahl, die, mit 373 multipliziert, den absolut gemessenen normalen Siedepunkt der Versuchssubstanz liefert. Es ist aber selbstverständlich nicht zweckmäßig, zu weit entfernte Temperaturen durch eine solche Extrapolation zu ermitteln, wenn man nicht Gefahr laufen will, eventuell einen merklichen Fehler zu begehen.

Als Hilfssubstanz eignet sich eine solche, deren Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen genau bestimmt worden sind; so z. B. der Methylalkohol, oder das Fluorbenzol, dessen Dampfdruckkurve von Young mit großer Präzision ermittelt worden ist, oder schließlich das Wasser, dessen Dampfdrucke von Zehntel- zu Zehntelgrad von Regnault experimentell bestimmt und von mehreren Autoren dann umgerechnet worden sind, worüber Näheres in allen ausführlichen Tabellenwerken zu finden ist. [1]

[1] z. B. Landolt-Börnstein, 4. Aufl., 1912, S. 359 u. ff.

In der vorliegenden Arbeit wurden die experimentell bestimmten Daten mit Hilfe der Dampfdrucke des Wassers ausgeglichen (unter Benutzung der Landolt-Börnsteinschen Tabellen) ; die unten stehenden Tabellen enthalten in den beiden ersten Kolonnenpaaren die Versuchsergebnisse, und zwar zuerst nach der statischen Methode, hierauf nach der dynamischen. Diese Daten wurden dann auf die oben ausführlich angegebene Weise mit den Temperaturen des Wassers unter denselben Drucken verglichen ; mit Hilfe der erhaltenen Zahlen wurde eine Gerade entworfen, welche ein Mittel von den beiden Versuchsreihen darstellte. Die Abweichung der experimentell ermittelten Punkte von der Geraden war bei höheren Temperaturen recht gering ; sie war etwas beträchtlicher bei niederen Temperaturen, weil dann der Druck sehr niedrig ist, und die unvermeidlichen Fehler in der Ablesung oder infolge von kaum auszuschließenden Luftspuren einen bedeutend größeren prozentischen Einfluß auf die abgelesene Manometerhöhe ausüben. Daß aber, absolut genommen, diese Abweichungen geringfügiger Natur sind, erhellt aus dem Vergleiche mit den interpolierten Werten, was besonders gut in den unten ausführlicher besprochenen Zeichnungen sichtbar ist ; die Abweichungen sind nämlich kaum sichtbar.

Von der Geraden wurden also Punkte abgelesen, die von einander in einer Entfernung von 5° (Wassertemperatur) lagen und die ihnen entsprechenden Koordinaten mit einander multipliziert, was die Temperatur für den Kohlenwasserstoff ergab. Diese Zahlen befinden sich in der Rubrik der ausgeglichenen Resultate links, während rechts der korrespondierende Dampfdruck angegeben ist, welcher sich aus den Messungen von Regnault (wie oben angegeben aus Landolt-Börn-

stein entnommen) für das Wasser bei der gewählten Temperatur ergibt.

Die ausgeglichenen Resultate dienten zur Zeichnung der Dampfdruckkurven und zwar sowohl in der allgemeinen Fig. 4, wie auch für die speziellen Fig. 5–9.

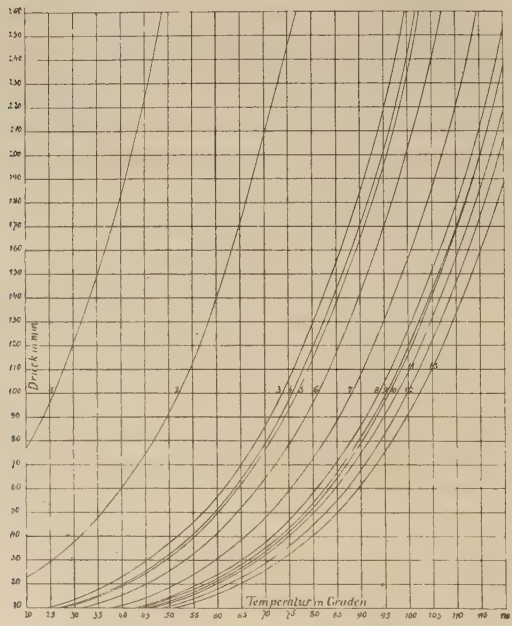



Fig. 4.

Da die Kurven zuweilen in großer Nähe bei einander verlaufen, war es nicht möglich in der ersten Tafel die experimentell gefundenen Punkte einzuzeichnen, da hierdurch Verwirrung herbeigeführt worden wäre. Sie dient also nur dazu, die gegenseitige Lage der Kurven zu veranschaulichen. Diese Tafel enthält die Kurven aller untersuchten Substanzen zwischen den Temperaturen 20° und 120° und den Dampfspannungen 10

und 260 mm. Die Reihenfolge der Kurven ist : 1. Benzol, 2. Toluol, 3. Äthylbenzol, 4. para-, 5. meta-, 6. ortho-Xylol, 7. Isopropylbenzol, 8. n-Propylbenzol, 9. meta-, 10. para-, 11. ortho-Methyläthylbenzol, 12. Mesitylen und 13. Pseudocumol. Wie bei den meisten Stoffen schneiden sich auch hier die Kurven nicht. Eine Ausnahme bilden das para- und das meta-Methyläthylbenzol, deren Dampfdruckkurven anscheinend einander bei etwa 115° schneiden [1].

Es wäre zweckmäßig gewesen, die Kohlenwasserstoffe auf den Tafeln in natürlichen Gruppen anzuordnen, also z. B. die Xylole oder die Methyläthylbenzole, die einmal substituierten Benzole usw. zusammen zu zeichnen, doch war dieses aus den oben erörterten Gründen nicht tunlich ; ich war gezwungen, die Einteilung so zu treffen, daß die Abstände der Kurven das Unterbringen der beobachteten Punkte erlauben. Indessen habe ich dabei so verfahren, daß die zusammen gruppierten Substanzen dennoch irgend welche gemeinsame Charakteristika aufweisen : es befinden sich also auf einer Tafel die Orthoderivate, auf einer anderen die Metaderivate, auf einer weiteren Verbindungen mit nur einer, und zwar längeren, Seitenkette u. dgl.

Die nicht sehr zahlreichen Regelmäßigkeiten, die sich bei der näheren Betrachtung der Gruppierung der Kurven auf der gemeinsamen Fig. 4 ergeben, sollen am Schlusse der Arbeit näher erörtert werden. Zunächst gehen wir jedoch zu der Besprechung der einzelnen Glieder der untersuchten Reihe.

[1] Ähnliche Fälle bilden auch die Paare : Wasser und Toluol, Stickoxyd und Methan.

## Benzol.

Die Dampfspannungen dieses wichtigsten aller cyklischen Kohlenwasserstoffe sind bereits seit längerer Zeit Gegenstand von Messungen gewesen. Die ersten Untersuchungen in dieser Richtung verdankt man Regnault, der sie im Jahre 1862 [1] veröffentlichte. Erst nach einem Vierteljahrhundert folgten die Bestimmungen von Neubeck [2] und bald darauf die von Young [3]. Die Zahlen des letzteren stimmen im allgemeinen recht gut mit denen von Regnault überein, während die von Neubeck sowohl nach oben wie nach unten ziemlich beträchtlich abweichen. Im Jahre 1890 bestimmte Ferche [4] die Dampfdrucke des festen und des unterkühlten flüssigen Benzols unterhalb der Schmelztemperatur und zwar zwischen 0° und +5.58°. Mangold [5] untersuchte mit Hilfe eines von C. G. Schmidt angegebenen Apparates die Dampfdrucke von Benzol und einiger seiner Derivate. Bei der Berechnung benutzte er die Formel von Bertrand und prüfte das zweite Gesetz von Dalton [6], welches in den meisten Fällen nicht zutrifft. G. W. Kahlbaum [7] arbeitete mit Hilfe eines analogen Apparates; die von ihm unter Mitwirkung von Wirkner erhaltenen Zahlen stimmen im allgemeinen mit den von Regnault und von Young recht gut überein. Woringer [8] bestimmte

[1] Mém. Acad. Sciences, Paris, **26,** 339, (1862).
[2] Zeitsch. f. physik. Chemie **1,** 654 (1887).
[3] Journ. Chem. Soc. **55,** 486, 501 (1889).
[4] Inaug.-Diss. Halle, 1890.
[5] Wien. Akad. Ber. **102,** 2*a*, 1071 (1893).
[6] S. oben, Einleitung, S. 12.
[7] Zeitsch. f. physik. Ch. **26,** 600 (1898).
[8] Ibidem, **34,** 262 (1900).

nach der statischen Methode die Dampfspannungen mehrerer Kohlenwasserstoffe, unter anderen die von Benzol; die zwischen den beobachteten Punkten liegenden Kurventeile interpolierte er graphisch und auch mittels einer Planckschen Interpolationsformel; die Resultate stimmen unter einander überein, sind aber von denen anderer Forscher recht verschieden, besonders bei höheren Homologen des Benzols. In den letzten Jahren befaßte sich Barker[1] mit der Prüfung einer von Nernst[2] angegebenen Formel zur Berechnung der Dampfspannungen, und verglich die theoretisch auf diese Weise erhaltenen Daten mit denen von Regnault und von Young für Benzol, sowie mit denen für Toluol und für Naphthalin, die er selbst bestimmte. Gleichzeitig stellten Smith und Menzies[3] Messungen der Tension von Benzol an in der Nähe des normalen Siedepunktes, zwischen + 70° und 120° mit Hilfe des auch in dieser Arbeit verwendeten Isoteniskops.

Die von mir ausgeführten Messungen — die zugleich zum Ausprobieren des Verfahrens dienten, da sie mit dem reichen Zahlenmaterial der angeführten Literatur verglichen werden konnten — ergaben Resultate, welche in der unten stehenden Tabelle 1, ebenso wie ihre nach Ramsay und Young ausgeglichenen Werte, zusammengestellt sind. Die zugehörige Zeichnung befindet sich in der Fig. 5. (Siehe folgende Seite.)

Die Resultate, welche ich mittels der statischen Methode erhalten habe, stimmen mit den Angaben von Regnault, Ramsay und Young, Woringer, Kahl-

[1] Zeitsch. f. physik. Ch. **71**, 248 (1910).
[2] Theor. Chem., 6. Aufl., S. 239.
[3] Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1453 (1910).

baum und Mangold überein. Nur die Daten von Neubeck weichen davon ab, indem fast alle seine Drucke bei gleichen Temperaturen niedriger sind als die der anderen Autoren. Die mittels der dynamischen Methode erhaltenen Daten sind nicht so befriedigend

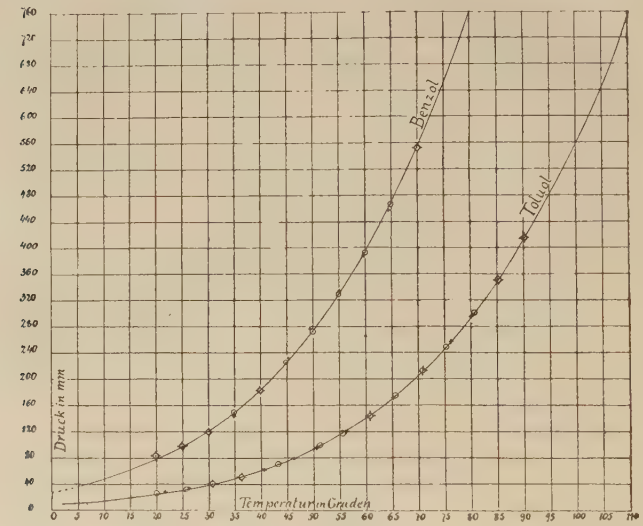



Fig. 5.

wie die mittels der statischen, — besonders weisen die Dampfdrucke beiden Temperaturen 35° und 50° eine relativ große Abweichung von den übrigen auf, und zwar ist bei der erstgenannten Temperatur der Druck augenscheinlich zu niedrig, bei 50° dagegen zu hoch. Aus diesem Grunde sind die « statischen » Resultate als ausschlaggebende zur Bestimmung der ausgeglichenen Werte verwendet worden. In der Zeichnung, Fig. 5, wurden die auf « statischem » Wege bestimmten Punkte mittels eines kleinen Kreises, die

auf « dynamischem » Wege gewonnenen mittels eines vertikal stehenden Kreuzes bezeichnet. Wo die auf beiden Wegen bestimmten Punkte sich als identisch erwiesen, wurde eine Kombination der beiden Zeichen verwendet.

TABELLE 1.

**Benzol.**

| Statische Methode : | | Dynamische Methode : | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 20.0° | 82.0 | 20.0° | 82.0 |
| 25.0° | 97.1 | 25.0° | 98.1 |
| 30.0° | 119.0 | 30.0° | 119.8 |
| 34.9° | 149.0 | 34.9° | 144.1 |
| 39.9° | 182.1 | 39.9° | 182.4 |
| 44.9° | 224.8 | 45.3° | 231.4 |
| 50.0° | 271.7 | 49.5° | 276.7 |
| 55.0° | 328.5 | 55.1° | 333.8 |
| 60.0° | 392.5 | 59.8° | 389.0 |
| 65.0° | 466.5 | 64.4° | 456.9 |
| 70.0° | 552.6 | 70.0° | 552.3 |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| (4.57° unterkühlt | 35.67) |
| 9.94° | 47.08 |
| 15.34° | 61.52 |
| 20.77° | 79.62 |
| 26.23° | 102.13 |
| 31.71° | 129.90 |
| 37.22° | 163.85 |
| 42.75° | 205.07 |
| 48.31° | 254.82 |
| 53.90° | 314.42 |

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 59.52° | 385.25 |
| 65.16° | 468.91 |
| 70.83° | 567.19 |
| 76.52° | 682.11 |
| 79.95° | 760.00 |

## Toluol.

Das zweite Glied dieser Reihe ist bisher viel weniger untersucht worden und zwar zum Teil von denselben Forschern, welche sich auch mit der Untersuchung von Benzol befaßt haben. Zuerst wurde die Dampfspannung des Toluols von Naccari und Pagliani[1] bestimmt, die sich zu diesem Zwecke einer dynamischen Methode bedienten. Es folgte 1887 die Arbeit von Neubeck[2] und einige Jahre später die von Mangold[3]. Die Resultate von Naccari und Pagliani weisen in der Regel, was die beobachteten Drucke anbelangt, eine Differenz von den meinigen auf, indem sie um 1 mm oder auch etwas mehr höher sind als die meinigen. Die Messungen von Neubeck, welche nicht ausgeglichen worden sind, sind zuweilen um 1 bis 2 mm höher oder niedriger als die meinigen, differieren aber auch unter einander um einige Millimeter bei derselben Temperatur. Die von Mangold bestimmten Drucke gleichen mit wenigen Ausnahmen bis auf Bruchteile eines Millimeters den meinigen. Im Jahre 1898 veröffentlichte Kahlbaum[4] (in Gemeinschaft mit Emil Toennies) Messungen der Dampfspannungen des

[1] Nuovo Cimento (3) **10,** 49 (1881); Beibl. **6,** 87 (1882).
[2] Zeitsch. f. physik. Ch. **1,** 654 (1887).
[3] Wien. Akad. Ber. **102,** 2*a*, 1071 (1893).
[4] Zeitsch. f. physik. Ch. **26,** 580, 616 (1898).

Toluols. Derselbe Autor hatte bereits 1885 in seinem Werke « Siedetemperatur und Druck », S. 95, einige Messungen in dieser Richtung angegeben ; doch kann man diesen Zahlen keinen großen Wert beimessen, da Kahlbaum bei seinen Untersuchungen von gewissen persönlichen Anschauungen ausging (Verschiedenheit der Dampfdruck- und der Siedepunktkurve, Nullwerden des Dampfdruckes bei sogar recht hohen Temperaturen usw.), welche genügender Begründung entbehrten ; auch waren die Messungen oft um mehrere Grade verschieden von den spätern, die sich auf denselben Dampfdruck bezogen. Die späteren Messungen, welche sich in der zitierten Abhandlung der Zeitschrift für physik. Chemie befinden, ergaben Werte, die bei gleichen Drucken um wenige Zehntelgrade höher als die meinigen sind. Eine noch geringere Abweichung in derselben Richtung ist bei den Messungen von Woringer [1] zu finden. Barker [2] prüfte mittels Toluol, ebenso wie bei Benzol, die Nernst'sche Formel und fand Werte, die ziemlich gut mit meiner Dampfspannungskurve übereinstimmten.

Die untenstehende Tabelle 2 gibt die mittels beider Methoden erhaltenen Resultate wieder, ebenso die mit ihrer Hilfe berechneten ausgeglichenen Werte ; diese wurden unter Zugrundelegung beider Versuchsreihen ermittelt und dienten zur Konstruktion der Kurve in der Fig. 5. Die Zeichen bedeuten das Gleiche wie beim Benzol.

[1] Zeitsch. f. physik. Ch. **34,** 262 (1900).
[2] Ibidem **71,** 240 (1910).

## TABELLE 2.

### Toluol.

| Statische Methode : | | Dynamische Methode : | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 20.1° | 25.3 | 21.6° | 27.9 |
| 25.8° | 31.4 | 26.2° | 34.2 |
| 30.8° | 39.6 | 30.8° | 40.7 |
| 36.3° | 50.6 | 36.1° | 50.7 |
| 43.3° | 70.6 | 40.6° | 61.3 |
| 51.2° | 97.7 | 46.3° | 79.5 |
| 55.6° | 116.6 | 50.6° | 95.9 |
| 60.8° | 143.3 | 56.2° | 119.5 |
| 65.7° | 174.3 | 60.8° | 143.7 |
| 70.9° | 212.0 | 65.2° | 171.1 |
| 75.4° | 248.3 | 70.8° | 214.9 |
| 80.8° | 300.6 | 76.2° | 257.0 |
| 85.2° | 350.8 | 80.0° | 294.5 |
| 90.3° | 413.8 | 85.2° | 352.3 |
| | | 90.4° | 414.0 |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| — 2.21° | 6.54 |
| + 3.45° | 9.21 |
| 9.15° | 12.79 |
| 14.88° | 17.54 |
| 20.63° | 23.76 |
| 26.40° | 31.83 |
| 32.21° | 42.19 |
| 38.05° | 55.34 |
| 43.91° | 71.90 |
| 49.80° | 92.54 |

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 55.72° | 118.11 |
| 61.67° | 149.46 |
| 67.65° | 187.64 |
| 73.65° | 233.79 |
| 79.68° | 289.32 |
| 85.74° | 355.47 |
| 91.83° | 433.79 |
| 110.27° | 760.00 |

### o-Xylol.

Dieser Kohlenwasserstoff ist in der uns interessierenden Richtung noch weniger untersucht worden als das Toluol. Es beschäftigten sich damit Neubeck, Woringer und Mangold in den bereits zitierten Abhandlungen. Die nur ganz wenigen Neubeck'schen Daten weisen gegenüber den meinigen kleine Unterschiede auf. Es lassen sich nur zwei seiner Drucke mit den meinigen direkt vergleichen; bei 150 mm ist bei ihm die Temperatur um etwa 1½° niedriger, bei 308 mm um 0.4° höher. Viel höhere Resultate erhielt Woringer; gleichen Temperaturen entsprechen bei ihm Drucke, die z. B. bei 40° um 7.5 mm, bei 60° um 11 mm, bei 80° um 12 mm, bei 100° um 11 mm usw. höher sind als die meinigen. Meine Zahlen stehen ganz nahe den von Mangold gefundenen und sind bei gleichen Temperaturen in der Regel diesen gegenüber um einen Bruchteil eines Millimeters höher. Diese Übereinstimmung muß als eine vorzügliche bezeichnet werden, da — numerisch genommen — die Unterschiede der Drucke bei gleichen Temperaturen bedeutend höher sind (mit Ausnahme der ganz tiefen Drucke und Temperaturen), als die Unterschiede der Temperaturen

bei gleichen Drucken ; es würden also jene geringen Druckunterschiede nur Hundertsteln eines Grades entsprechen.

Die umgerechneten und die erhaltenen Daten befinden sich in Tab. 3 ; die Kurve in Fig. 6 ; die Bezeichnungen wie beim Benzol und Toluol.

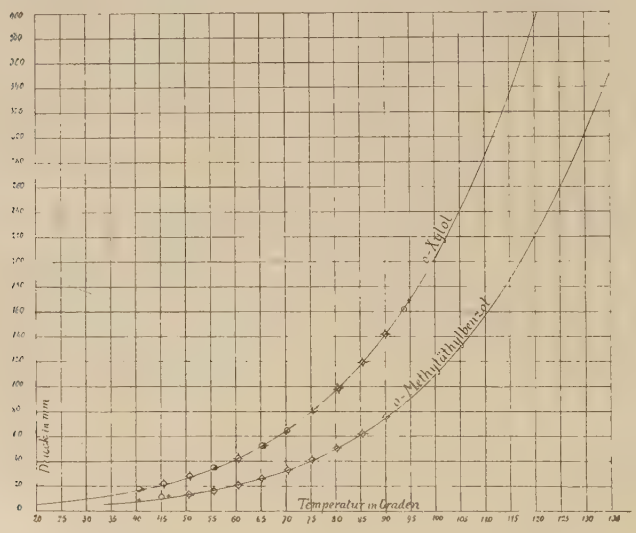



Fig. 6.

## TABELLE 3.

### o-Xylol.

| Statische Methode : | | Dynamische Methode : | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 40.6° | 17.5 | 41.3° | 17.4 |
| 45.5° | 22.2 | 45.5° | 21.7 |
| 50.8° | 28.2 | 50.8° | 27.7 |
| 55.5° | 35.3 | 55.9° | 34.9 |

| Statische Methode | | Dynamische Methode | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 60.5° | 42.5 | 60.6° | 42.5 |
| 65.3° | 52.6 | 65.8° | 52.8 |
| 70.2° | 64.7 | 70.0° | 63.0 |
| 75.8° | 82.1 | 75.4° | 79.2 |
| 80.5° | 98.6 | 80.2° | 97.0 |
| 85.4° | 118.9 | 85.2° | 117.7 |
| 90.0° | 141.9 | 90.2° | 141.4 |
| 93.8° | 162.1 | 94.8° | 169.0 |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 20.15° | 5.29 |
| 26.18° | 7.51 |
| 32.23° | 10.52 |
| 38.30° | 14.53 |
| 44.40° | 19.83 |
| 50.53° | 26.75 |
| 56.68° | 35.67 |
| 62.85° | 47.08 |
| 69.05° | 61.52 |
| 75.28° | 79.62 |
| 81.52° | 102.13 |
| 87.80° | 129.90 |
| 94.10° | 163.85 |
| 100.42° | 205.07 |
| 106.77° | 254.82 |
| 113.14° | 314.42 |
| 119.55° | 385.25 |

## m-Xylol.

Auch für das m-Xylol gab Neubeck nur sehr wenige Daten an, die sich im Temperaturgebiet meiner Untersuchungen befinden; diese zeigen aber recht große Differenzen mit meinen Zahlen auf, da sie ungefähr 2° bei 155 mm und bei 300 mm betragen. Die

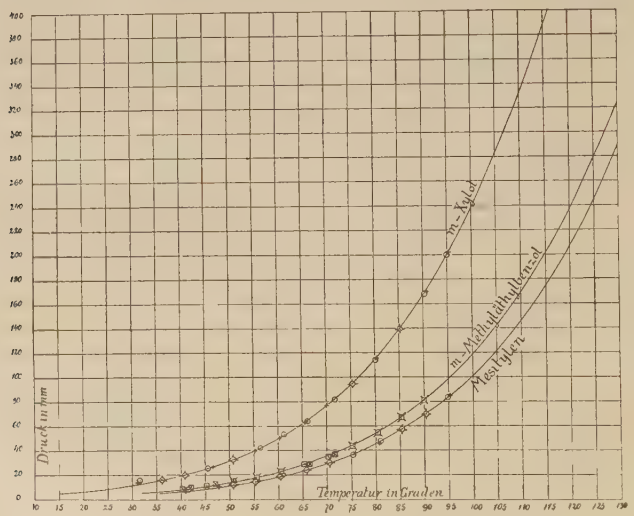



Fig. 7.

Resultate von Woringer sind mit den meinigen fast identisch, indem bei ihm die Drucke bei gleichen Temperaturen nur in wenigen Fällen um mehr als 1 mm höher sind; gewöhnlich ist die Differenz geringer. Bei Mangold geht der Unterschied in umgekehrter Richtung und ist nur unwesentlich größer. Die zugehörigen Resultate befinden sich in Tab. 4, die Kurve in Fig. 7, die Bezeichnungen wie früher.

## TABELLE 4.

### m-Xylol.

| Statische Methode : Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Dynamische Methode : Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
|---|---|---|---|
| 31.6° | 15.6 | 31.2° | 14.0 |
| 36.1° | 16.4 | 35.9° | 17.0 |
| 40.7° | 19.9 | 40.4° | 19.7 |
| 45.6° | 25.4 | 46.6° | 26.9 |
| 50.8° | 32.6 | 50.4° | 31.9 |
| 56.2° | 42.0 | 55.3° | 39.7 |
| 61.4° | 52.8 | 60.3° | 49.8 |
| 66.1° | 64.3 | 65.6° | 63.3 |
| 71.7° | 81.4 | 70.1° | 76.5 |
| 75.4° | 94.7 | 75.5° | 95.1 |
| 80.1° | 113.9 | 80.4° | 115.5 |
| 85.2° | 138.9 | 85.2° | 138.4 |
| 90.2° | 168.1 | 90.7° | 170.3 |
| 95.0° | 200.1 | 95.3° | 202.3 |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 16.82° | 5.29 |
| 22.74° | 7.51 |
| 28.70° | 10.52 |
| 34.67° | 14.53 |
| 40.67° | 19.83 |
| 46.70° | 26.75 |
| 52.74° | 35.67 |
| 58.81° | 47.08 |
| 64.91° | 61.52 |
| 71.03° | 79.62 |
| 77.17° | 102.13 |
| 83.33° | 129.90 |

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 89.52° | 163.85 |
| 95.73° | 205.07 |
| 101.97° | 254.82 |
| 108.22° | 314.42 |
| 114.51° | 385.25 |

## p-Xylol.

Auch hier gibt Neubeck einige wenige Zahlen an. Sie stimmen mit den von mir gefundenen ziemlich gut überein ; seine Temperaturen sind bei gleichen Drucken

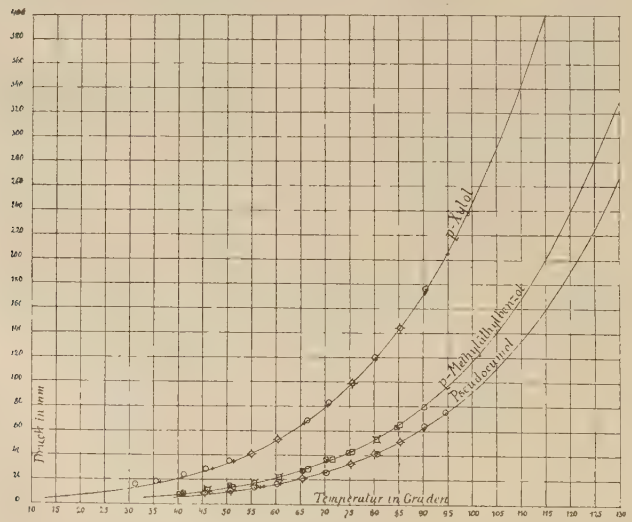



Fig. 8.

nur um weniger als einen Grad höher als bei mir. Woringer beobachtete viel höhere Drucke bei gleichen Temperaturen ; der Unterschied beträgt bei 40° bereits 14 mm und steigt bis 25 mm bei 90° und 100°. Eine weit bessere Übereinstimmung findet sich bei den

Zahlen von Mangold: bis etwa 70° sind sie mit den meinigen praktisch identisch, erst darüber fangen sie an etwas niedriger zu werden. Es stimmen also die Angaben von Mangold für alle Xylole mit den meinigen gut überein. Meine Resultate für p-Xylol befinden sich in der Tab. 5, die Kurve in der Fig. 8; Bezeichnungen wie oben.

TABELLE 5.

**p-Xylol.**

| **Statische Methode:** | | **Dynamische Methode:** | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 31.2° | 15.5 | 36.4° | 17.4 |
| 35.6° | 17.9 | 40.7° | 21.4 |
| 41.3° | 24.3 | 47.0° | 29.1 |
| 45.7° | 28.7 | 51.2° | 34.9 |
| 50.6° | 34.8 | 55.1° | 40.9 |
| 55.0° | 41.1 | 60.6° | 52.8 |
| 60.4° | 52.7 | 65.8° | 66.6 |
| 66.4° | 68.1 | 70.6° | 80.7 |
| 70.8° | 82.8 | 75.3° | 98.1 |
| 75.5° | 98.8 | 75.7° | 99.5 |
| 80.2° | 120.2 | 80.2° | 118.1 |
| 85.2° | 144.3 | 85.2° | 143.1 |
| 90.4° | 176.1 | 90.2° | 173.3 |
| | | 95.0° | 205.0 |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 15.88° | 5.29 |
| 21.82° | 7.51 |
| 27.78° | 10.52 |
| 33.76° | 14.53 |
| 39.77° | 19.83 |

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 45.80° | 26.75 |
| 51.86° | 35.67 |
| 57.94° | 47.08 |
| 64.04° | 61.52 |
| 70.17° | 79.62 |
| 76.33° | 102.13 |
| 82.51° | 129.90 |
| 88.71° | 163.85 |
| 94.94° | 205.07 |
| 101.19° | 254.82 |
| 107.47° | 314.42 |
| 113.77° | 385.25 |

## Äthylbenzol.

Ebenso wie bei o- und p-Xylol habe ich für Äthylbenzol bedeutend niedrigere Resultate erhalten als Woringer; die Unterschiede steigen mit der Temperatur von 9 mm bei 40° bis 46 mm bei 100°. Daß die Zahlen von Woringer kaum richtig sein können, geht auch hier daraus hervor, daß die Mangold'schen Zahlen nur wenig von den meinigen abweichen; sie sind etwas niedriger, — der Unterschied beträgt bei 50° nur 1 mm, und die Differenz steigt allmählich mit der Temperatur, bis sie bei 100°—7 mm erreicht: dieser Unterschied würde an dieser Stelle der Dampfdruckkurve etwa 1° bei gleichem Drucke entsprechen.

Hierzu gehört Tab. 6 und Fig. 9; Bezeichnungen wie bisher.

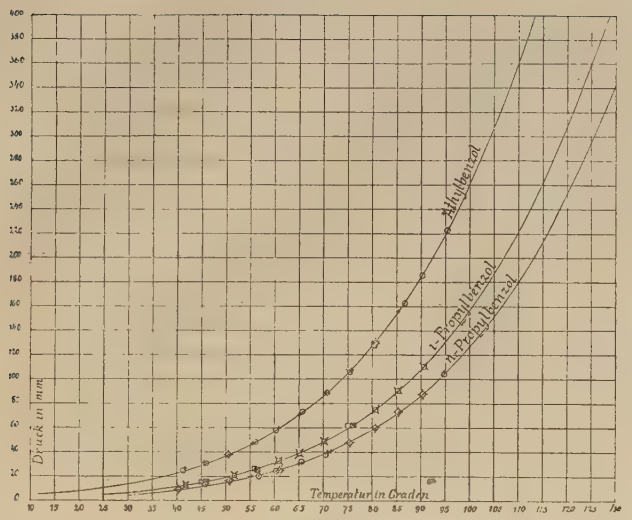



Fig. 9.

## TABELLE 6.

### Äthylbenzol.

| Statische Methode: Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Dynamische Methode: Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
|---|---|---|---|
| 41.2° | 24.6 | 41.5° | 26.9 |
| 46.1° | 30.3 | 45.5° | 31.6 |
| 50.6° | 37.9 | 50.5° | 38.4 |
| 56.1° | 48.1 | 55.6° | 47.4 |
| 60.3° | 57.4 | 60.7° | 59.7 |
| 65.8° | 72.9 | 65.0° | 70.7 |
| 70.8° | 89.1 | 70.5° | 88.6 |
| 75.4° | 106.3 | 75.6° | 108.0 |
| 80.2° | 128.3 | 80.5° | 130.5 |
| 80.6° | 129.8 | 81.0° | 132.2 |
| 86.6° | 163.2 | 85.3° | 155.7 |
| 90.2° | 185.5 | | |
| 95.3° | 222.5 | | |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 13.22° | 5.29 |
| 19.20° | 7.51 |
| 25.20° | 10.52 |
| 31.23° | 14.53 |
| 37.29° | 19.83 |
| 43.37° | 26.75 |
| 49.48° | 35.67 |
| 55.62° | 47.08 |
| 61.79° | 61.52 |
| 67.98° | 79.62 |
| 74.21° | 102.13 |
| 80.46° | 129.90 |
| 86.73° | 163.85 |
| 93.04° | 205.07 |
| 99.37° | 254.82 |
| 105.73° | 314.42 |
| 112.12° | 385.25 |

## Mesitylen.

Über die Dampfspannungen des Mesitylens liegen nur Messungen von Woringer vor. Die von ihm entworfene Dampfdruckkurve weist einen merkwürdigen Verlauf auf. Sie fängt bei niedrigen Drucken zwischen dem Benzol und dem Toluol an, ihre Neigung ist aber eine viel geringere, so daß sie, noch vor Erreichung des normalen Siedepunktes der Reihe nach neun Kurven der von Woringer untersuchten Substanzen schneidet und zwar von Toluol, Oktan, Äthylbenzol, p-, m- und o-Xylol, Isopropylbenzol, n-Propylbenzol und schließlich Diamyl. Ein solcher Verlauf, der bei den übrigen von demselben Verfasser untersuchten 15 Kurven keine

Analogie findet, ist höchst unwahrscheinlich; man kennt zwar, wie oben erwähnt, Fälle, wo die Siedepunktskurven einander schneiden, doch kommt das selten vor und nie auf solche Weise, daß eine Kurve neun andere, von einander ziemlich weit entfernte, schneidet. Woringer hat seine Messungen beim Mesitylen nicht mit genügender Kontrolle ausgeführt, da der Apparat in der Mitte des Versuches sprang, weshalb er selbst seine Mesitylenzahlen für wertlos hält [1]. Die von mir ermittelten Werte fügen sich sehr gut ein in die Zeichnung Taf. I zwischen das Pseudocumol und das o-Methyläthylbenzol. Die entsprechenden Zahlen finden sich in Tab. 7, die Kurve in Fig. 7; die Bezeichnungen wie vorher.

TABELLE 7.

**Mesitylen.**

| Statische Methode: | | Dynamische Methode: | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 41.5° | 8.0 | 40.9° | 8.1 |
| 50.8° | 12.3 | 47.8° | 11.0 |
| 55.2° | 14.6 | 50.8° | 12.1 |
| 60.2° | 18.4 | 55.1° | 14.6 |
| 65.8° | 23.8 | 60.6° | 19.2 |
| 70.5° | 29.7 | 65.5° | 23.6 |
| 75.3° | 36.5 | 70.4° | 30.6 |
| 81.0° | 47.5 | 75.8° | 37.7 |
| 85.4° | 57.3 | 80.8° | 46.0 |
| 90.4° | 69.6 | 85.2° | 55.9 |
| 94.9° | 83.3 | 90.2° | 69.0 |
| | | 95.2° | 84.3 |

[1] l. c., S. 258.

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 36.73° | 5.29 |
| 42.98° | 7.51 |
| 49.26° | 10.52 |
| 55.56° | 14.53 |
| 61.87° | 19.83 |
| 68.22° | 26.75 |
| 74.58° | 35.67 |
| 80.97° | 47.08 |
| 87.37° | 61.52 |
| 93.80° | 79.62 |
| 100.26° | 102.13 |
| 106.73° | 129.90 |
| 113.23° | 163.85 |
| 119.75° | 205.07 |
| 126.29° | 254.82 |

## Pseudocumol.

Auch für das Pseudocumol liegen bis jetzt in der Literatur nur die Versuche von Woringer vor, die jedoch, wie so oft bei seinen Zahlen, bei gleichen Temperaturen höhere Drucke aufweisen, als von mir gefunden wurde. Die Differenz ist von Anfang an recht beträchtlich, denn er findet bei 40° den Druck 15.06 mm, während er nach den unten mitgeteilten Tabellen um beinahe 10 mm niedriger sein sollte. Die Differenz steigt bis etwa 15 mm bei 100°.

Tab. 8 gibt meine experimentellen sowie die umgerechneten Resultate an, Fig. 8 die zugehörige Kurve, wobei die Bezeichnungen noch immer dieselben sind wie vorher.

## TABELLE 8.

### Pseudocumol.

| Statische Methode : | | Dynamische Methode : | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 45.5° | 8.6 | 45.7° | 9.0 |
| 50.8° | 10.5 | 50.5° | 10.8 |
| 55.6° | 13.1 | 56.8° | 14.1 |
| 60.2° | 16.3 | 57.4° | 14.6 |
| 65.4° | 20.8 | 60.9° | 16.8 |
| 70.3° | 25.9 | 65.2° | 20.6 |
| 75.2° | 32.8 | 69.8° | 26.4 |
| 80.1° | 40.9 | 75.3° | 33.0 |
| 80.8° | 41.5 | 80.2° | 41.0 |
| 85.3° | 51.0 | 85.4° | 52.0 |
| 90.2° | 63.8 | 90.0° | 61.7 |
| 94.6° | 74.8 | | |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 39.13° | 5.29 |
| 45.39° | 7.51 |
| 51.68° | 10.52 |
| 57.98° | 14.53 |
| 64.31° | 19.83 |
| 70.66° | 26.75 |
| 77.03° | 35.67 |
| 83.42° | 47.08 |
| 89.84° | 61.52 |
| 96.27° | 79.62 |
| 102.73° | 102.13 |
| 109.20° | 129.90 |
| 115.70° | 163.85 |
| 122.22° | 205.07 |
| 128.76° | 254.82 |

## Propylbenzol.

Woringer, welcher allein bis jetzt diesen Kohlenwasserstoff untersuchte, fand ebenso wie in den oben zitierten Fällen höhere Zahlen als ich : die Unterschiede steigen mit der Temperatur, von etwa 10 mm bei 40° bis etwa 28 mm bei 100°. Meine Zahlen befinden sich in Tab. 9, die Kurve in Fig. 9 ; Zeichen wie oben.

TABELLE 9.

### n-Propylbenzol.

| Statische Methode : | | Dynamische Methode : | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 40.2° | 9.5 | 40.1° | 9.8 |
| 45.7° | 13.5 | 45.0° | 13.5 |
| 50.8° | 16.6 | 50.8° | 17.2 |
| 56.8° | 20.2 | 55.3° | 20.4 |
| 60.3° | 24.4 | 61.0° | 25.3 |
| 61.1° | 25.0 | 65.0° | 30.5 |
| 65.5° | 32.0 | 70.8° | 39.4 |
| 70.4° | 38.0 | 71.6° | 41.1 |
| 75.4° | 47.8 | 75.4° | 48.0 |
| 80.6° | 59.5 | 80.8° | 58.8 |
| 85.4° | 72.9 | 85.5° | 73.2 |
| 90.4° | 88.0 | 90.3° | 88.3 |
| 94.8° | 104.2 | 94.8° | 106.5 |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 30.69° | 5.29 |
| 36.94° | 7.51 |
| 43.21° | 10.52 |
| 49.50° | 14.53 |

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 55.82° | 19.83 |
| 62.17° | 26.75 |
| 68.54° | 35.67 |
| 74.93° | 47.08 |
| 81.36° | 61.52 |
| 87.81° | 79.62 |
| 94.28° | 102.13 |
| 100.78° | 129.90 |
| 107.31° | 163.85 |
| 113.86° | 205.07 |
| 120.43° | 254.82 |
| 127.04° | 314.42 |

## Isopropylbenzol.

Außer Woringer hat noch Mangold die Dampfdrucke des Isopropylbenzols gemessen. Meine Resultate stehen zwischen denen dieser Autoren. Die Drucke von Mangold sind bei niedrigeren Temperaturen den meinigen fast gleich, sie werden aber mit zunehmender Temperatur niedriger, bis bei 100° der Unterschied 13.5 mm beträgt. Umgekehrt ist es mit den Zahlen von Woringer: sie sind anfangs beträchtlich höher als die meinigen, und der Unterschied beträgt bei 40° über 11 mm. Er nimmt zwar anfangs zu, bis er bei 80° 16.9 mm erreicht, hierauf aber rasch ab und verschwindet bei etwa 120°; diese Temperatur ist zu weit von meinen tatsächlichen Versuchstemperaturen entfernt, als daß man die Extrapolation als vollkommen zuverlässig ansehen könnte. Der Verlauf der von mir entworfenen Kurve ist indessen ein ganz normaler, was man durch Vergleich mit den Nachbarkurven, sowohl Fig. 4 wie auch Fig. 9 konstatieren kann, so daß die

besagte Extrapolation wenigstens zu wahrscheinlichen Schlüssen führt.

Tab. 10 gibt meine Resultate an, die Kurve befindet sich in Fig. 9, wobei die Bezeichnungen wegen der nahe liegenden Punkte des n-Propylbenzols geändert wurden ; es wurden nämlich für die nach der statischen Methode ermittelten Punkte kleine Quadrate, für die von der dynamischen Methode gelieferten Werte Quadrate mit Diagonalen gewählt, für die gemeinsamen oder fast gemeinsamen Punkte eine Kombination der beiden Zeichen.

TABELLE 10.

**Isopropylbenzol.**

| **Statische Methode :** | | **Dynamische Methode :** | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 41.7° | 13.1 | 41.8° | 14.0 |
| 44.9° | 15.1 | 45.9° | 16.1 |
| 51.8° | 20.9 | 51.6° | 21.2 |
| 55.9° | 26.6 | 56.3° | 25.9 |
| 60.7° | 32.4 | 60.9° | 31.8 |
| 65.0° | 39.3 | 65.2° | 39.4 |
| 70.2° | 48.6 | 70.0° | 47.7 |
| 75.1° | 62.0 | 76.0° | 61.9 |
| 80.4° | 74.8 | 80.9° | 75.5 |
| 85.3° | 90.6 | 85.3° | 90.3 |
| 90.5° | 110.6 | 90.3° | 109.0 |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 26.17° | 5.29 |
| 32.29° | 7.51 |
| 38.44° | 10.52 |

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 44.61° | 14.53 |
| 50.81° | 19.83 |
| 57.03° | 26.75 |
| 63.28° | 35.67 |
| 69.55° | 47.08 |
| 75.84° | 61.52 |
| 82.16° | 79.62 |
| 88.51° | 102.13 |
| 94.88° | 129.90 |
| 101.27° | 163.85 |
| 107.69° | 205.07 |
| 114.13° | 254.82 |
| 120.60° | 314.42 |

### o-, m-, p-Methyläthylbenzol.

Die Dampfspannungen dieser Kohlenwasserstoffe sind bisher noch nicht untersucht worden. Meine Resultate sind ebenso wie die nach Ramsay und Young umgerechneten Werte für das ortho-, meta- und para-Produkt, entsprechend in den Tabellen 11, 12 und 13 angegeben; ihre Dampfspannungskurven befinden sich auf den Fig. 6, 7 und 8. Die Dampfdrucke der drei Isomeren weisen keine großen Differenzen unter einander auf; die Siedepunktskurven liegen ziemlich nahe an einander und zwar so, daß keine fremde Dampfdruckkurve dazwischen kommt. Infolge dieser großen Nähe war es nicht tunlich, alle drei Kurven auf einer besonderen Zeichnung unterzubringen, da dadurch die einzelnen Punkte sich miteinander vermengen würden. Die Bezeichnungen für den para- und meta-Kohlenwasserstoff sind dieselben wie für das Isopropylbenzol, dagegen die für das ortho-Methyläthylbenzol die gleiche wie für die übrigen untersuchten Substanzen.

## TABELLE 11.

### o-Methyläthylbenzol.

| Statische Methode : | | Dynamische Methode : | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 45.1° | 10.8 | 40.6° | 9.3 |
| 50.6° | 13.4 | 46.5° | 12.5 |
| 55.5° | 16.4 | 50.5° | 14.6 |
| 60.6° | 20.9 | 55.3° | 16.9 |
| 65.2° | 26.4 | 60.5° | 21.0 |
| 70.4° | 33.1 | 65.5° | 26.2 |
| 75.2° | 40.8 | 70.6° | 33.4 |
| 80.2° | 50.2 | 75.6° | 41.4 |
| 85.4° | 61.9 | 80.4° | 50.8 |
| 90.0° | 75.7 | 85.3° | 62.9 |
| | | 90.2° | 75.7 |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 34.08° | 5.29 |
| 40.33° | 7.51 |
| 46.65° | 10.52 |
| 53.00° | 14.53 |
| 59.37° | 19.83 |
| 65.77° | 26.75 |
| 72.20° | 35.67 |
| 78.65° | 47.08 |
| 85.13° | 61.52 |
| 91.63° | 79.62 |
| 98.16° | 102.13 |
| 104.71° | 129.90 |
| 111.29° | 163.85 |
| 117.90° | 205.07 |
| 124.53° | 254.82 |
| 131.18° | 314.42 |

# TABELLE 12.

## m-Methyläthylbenzol.

| Statische Methode : | | Dynamische Methode : | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 42.1° | 10.5 | 40.3° | 9.3 |
| 45.2° | 12.1 | 47.0° | 12.8 |
| 50.7° | 14.9 | 50.4° | 14.7 |
| 55.5° | 18.5 | 55.6° | 18.2 |
| 60.5° | 22.9 | 60.5° | 22.7 |
| 65.3° | 28.8 | 66.4° | 29.1 |
| 70.2° | 35.1 | 70.8° | 36.7 |
| 75.3° | 44.2 | 75.2° | 43.9 |
| 80.6° | 54.8 | 80.0° | 54.0 |
| 85.3° | 67.5 | 85.2° | 66.9 |
| 90.0° | 81.1 | 89.0° | 77.7 |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 32.38° | 5.29 |
| 38.63° | 7.51 |
| 44.91° | 10.52 |
| 51.22° | 14.53 |
| 57.55° | 19.83 |
| 63.91° | 26.75 |
| 70.29° | 35.67 |
| 76.69° | 47.08 |
| 83.13° | 61.52 |
| 89.58° | 79.62 |
| 96.07° | 102.13 |
| 102.57° | 129.90 |
| 109.11° | 163.85 |
| 115.66° | 205.07 |
| 122.25° | 254.82 |
| 128.85° | 314.42 |

## TABELLE 13.

### [p-Methyläthylbenzol.

| Statische Methode : | | Dynamische Methode : | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. | Temperatur | Dampfspannung in mm Hg. |
| 40.3° | 8.0 | 40.9° | 8.6 |
| 46.0° | 12.0 | 45.5° | 10.8 |
| 51.2° | 14.0 | 50.7° | 13.9 |
| 55.6° | 17.4 | 55.7° | 17.5 |
| 60.6° | 22.3 | 60.3° | 21.9 |
| 66.6° | 29.0 | 65.4° | 27.5 |
| 71.6° | 36.6 | 70.3° | 36.7 |
| 75.5° | 43.3 | 74.9° | 42.4 |
| 80.4° | 53.5 | 80.3° | 53.2 |
| 85.2° | 65.4 | 84.7° | 63.4 |
| 90.2° | 79.9 | | |

**Ausgeglichen nach der Methode von Ramsay und Young.**

| Temperatur | Druck in mm Hg. |
|---|---|
| 33.76° | 5.29 |
| 39.93° | 7.51 |
| 46.13° | 10.52 |
| 52.34° | 14.53 |
| 58.58° | 19.83 |
| 64.83° | 26.75 |
| 71.12° | 35.67 |
| 77.42° | 47.08 |
| 83.74° | 61.52 |
| 90.09° | 79.62 |
| 96.45° | 102.13 |
| 102.84° | 129.90 |
| 109.24° | 163.85 |
| 115.67° | 205.07 |
| 122.12° | 254.82 |
| 128.59° | 314.42 |

## Schlußfolgerungen.

Wenn man bedenkt, daß die Siedetemperatur unter normalem Atmosphärendruck nur ein Spezialfall des Gleichgewichtes zwischen der Flüssigkeit und der Dampfphase bei einer beliebigen Temperatur ist, also ein Spezialpunkt auf der Dampfspannungskurve, so kommt man zum Schluß, daß zahlreiche von den Regelmäßigkeiten, welche für die normalen Siedetemperatur angegeben sind, auch — nach entsprechender Modifizierung — für andere Temperaturen Geltung haben sollten.

Nehmen wir also die homologe Reihe : Benzol $C_6H_6$, Toluol $C_6H_5CH_3$, die Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$, und die Trimethylbenzole $C_6H_3(CH_3)_3$, so ist es bekannt, daß durch die Einführung der Gruppe $-CH_3$ in den Kern der normale Siedepunkt steigt, das heißt : bei der normalen Siedetemperatur der Muttersubstanz ist der Dampfdruck des Derivates niedriger. Was für die normale Siedetemperatur gilt, gilt auch für die übrigen Temperaturen, wie eben erörtert, und dementsprechend ist die ganze Dampfdruckkurve des Derivates nach rechts, d. i. nach steigenden Temperaturen bei gleichem Drucke verschoben (vgl. Fig. 4). Je mehr Methylgruppen in den Kern eingeführt worden sind, desto mehr wird die Dampfspannung erniedrigt.

Analog ist es, wenn die Gruppe $CH_3$ in die Seitenkette eingeführt wird, wie es der Fall ist in der homologen Reihe : Toluol $C_6H_5CH_3$, Äthylbenzol $C_6H_5C_2H_5$, n- und i-Propylbenzol, $C_6H_5C_3H_7$ (vgl. Fig. 4 u. Fig. 9). Auch ist dasselbe zu konstatieren, wenn bei einem Benzolhomologen mit einer längeren Seitenkette die Gruppe $CH_3$ in den Kern eingeführt wird. Als Beispiel

dafür diene das Äthylbenzol und die Methyläthylbenzole (vgl. Fig. 4).

Im allgemeinen ruft das Beschweren der Benzolkohlenwasserstoffe mit Methylgruppen ein Sinken der Dampfspannung hervor.

Vergleichen wir weiter den Einfluß, den die Gruppe $CH_3$ auf das Sinken der Dampfspannung hat, wenn man sie in den Kern oder in die Seitenkette einführt, so ergibt sich, daß dieser im ersten Falle größer ist als im zweiten. So ist die Dampfspannung der Xylole bei gleichen Temperaturen kleiner als die des Äthylbenzols, die der Trimethylbenzole kleiner als die der drei Methyläthylbenzole, in welchen eine Methylgruppe sich nicht mehr im Kerne, sondern als Verlängerung in der Seitenkette befindet; diese Kohlenwasserstoffe aber haben ihrerseits eine niedrigere Dampfspannung als die beiden Propylbenzole, die noch ein weiteres Methyl in der Seitenkette enthalten, während im Kern kein solches mehr steht.

Es ist also für die Dampfspannung der Benzolkohlenwasserstoffe nicht gleichgültig, ob die Gruppe $-CH_3$ in den Kern oder in die Seitenkette eingeführt wird.

Aus den Dampfspannungen des iso- und des norm. Propylbenzols kann man schließen, daß die Verzweigung einer Seitenkette zugleich eine Vergrößerung der Dampfspannung hervorruft. Das letztere ist bereits seit längerer Zeit bekannt in der Form, daß die iso-Produkte einen niedrigeren Siedepunkt besitzen als die Isomeren mit normaler Kette.

Wollte man auch einen Schluß ziehen über den Einfluß der Stellung des Substituenten auf die Dampfspannung aus dem Verhalten des o-, m- und p-Xylols, wie auch aus dem des o-, m- und p-Methyläthylbenzols,

so wäre es nicht leicht, sichere Regeln aufzustellen. Doch gelingt es eine empirische Regelmäßigkeit nachzuweisen, nach welcher die relative Lage der Dampfspannungskurve in Abhängigkeit von den Stellungen der Substituenten gebracht wird.

Nimmt man den einfachsten Fall, nämlich den der Xylole, so bemerkt man, daß das para-Xylol bei gleichem Drucke eine niedrigere Siedetemperatur besitzt als das meta-Xylol; der Unterschied ist gering, besonders wenn man ihn mit dem Unterschiede vergleicht, welchen man bei der Orthoverbindung vorfindet: die Dampfdruckkurve dieses Derivates liegt relativ sehr weit in der Richtung der höheren Temperaturen von dem erwähnten Kurvenpaare entfernt.

Etwas anderes ist es bei den drei Methyläthylbenzolen. Hier liegt im größeren Teile des Kurvenverlaufes die Linie für das Metaderivat mehr links als die Kurve für die Paraverbindung. Es ist aber zu bemerken, daß die beiden Linien noch näher an einander liegen, als bei den Xylolen, und es ist sogar nicht vollständig ausgeschlossen, daß man bei einer Wiederholung der Bestimmungen eine noch größere Annäherung der Kurven finden würde. Jedenfalls steht fest, daß sich die Reihenfolge oberhalb etwa 115° umkehrt, da sich die Linien bei dieser Temperatur schneiden, wie bereits früher erwähnt ist. Oberhalb dieser Temperatur gehorcht also auch das Kurvenpaar des Para- und des Metamethyläthylbenzols derselben Regel, die wir bei den Xylolen aufstellen könnten. Und auch hier finden wir, daß das Orthoderivat eine ziemlich weit entfernte Dampfdruckkurve besitzt, die in der Richtung der höheren Temperaturen verschoben ist.

Versuchen wir aus den erörterten Fällen eine allgemeine Regel abzuleiten und sie zu prüfen. Man kann

sagen: Bei kernsubstituierten Benzol-Kohlenwasserstoffen bewirkt die Parastellung die größte Flüchtigkeit, die Metastellung bewirkt, daß der Körper etwas weniger flüchtig ist, während die Orthostellung eine bedeutende Abnahme der Flüchtigkeit verursacht.

Wenn auch diese empirische Regel keineswegs als streng bewiesen gelten kann, so läßt sie sich an sämtlichen in dieser Arbeit untersuchten Benzolderivaten, sowie auch an mehreren anderen nachweisen. Diese Tatsache ist zwar nicht auf den ersten Blick ersichtlich, da die noch höher substituierten Kohlenwasserstoffe nicht ohne weiteres als Ortho-, Meta- und Paraderivate anzusehen sind. Man kann sie jedoch als Verbindungen mit mehreren Ortho-, Meta- und Parastellungen auffassen und den Einfluß dieser Stellungen erwägen.

Nehmen wir zunächst die Trimethylbenzole: das Mesitylen und das Pseudocumol wurden in der vorliegenden Arbeit auf ihre Dampfspannungen untersucht; das Hemellitol konnte leider nicht geprüft werden, und es steht uns nur eine Dampfspannung dieser Substanz zur Verfügung, d. i. die bei der Siedetemperatur 175°-175.5°, welche bedauerlicherweise nicht mit genügender Genauigkeit bekannt ist, da O. Jacobsen[1], der sie ermittelte, den zugehörigen Barometerdruck nicht angegeben hat. Wenn diese Zahl auch nicht mit Sicherheit dem Normaldruck entspricht, so kann sie jedenfalls nicht mit einem größeren Fehler behaftet sein als höchstens 1–2° nach oben oder unten. Da nun die Siedetemperatur des Mesitylens bei 759.2 mm nach Schiff[2] 164.5°, die des Pseudocumols 169.8° nach Warren[3],

[1] Ber. d. D. chem. Ges., **19,** 2517 (1886).
[2] Lieb. Ann. **220,** 94, (1883).
[3] Beilstein, 3. Aufl. **2,** 29.

169.75° nach Landolt und Jahn[1] beträgt, so ist es klar, daß die Siedepunktskurve des Hemellitols bedeutend nach rechts verschoben sein muß im Vergleich mit den beiden in den Fig. 4, 7 und 8 abgebildeten Kurven des Mesitylens und des Pseudocumols; die Reihenfolge ist also: symmetrisches, asymmetrisches und vicinales Trimethylbenzol.

Der erste dieser Körper enthält Methylgruppen, die zu einander in drei Metastellungen stehen; der zweite Körper enthält je eine Ortho-, Meta- und Parastellung; der dritte schließlich enthält zwei Ortho- und eine Metastellung. Nun soll die Parastellung nach der oben formulierten Regel die Flüchtigkeit am meisten begünstigen; die Metastellung steht in dieser Richtung nur wenig nach. Dementsprechend sollte das nur Metastellungen enthaltende Mesitylen flüchtiger sein als das Pseudocumol, welches außer den beiden Leichtflüchtigkeit bewirkenden Stellungen Meta- und Para- noch die hindernde Orthostellung enthält. Dieses wird durch das Experiment völlig bestätigt. Das Hemellitol schließlich enthält zwei Orthostellungen und nur eine Metastellung, wonach es, wie die Vergleichung der Siedepunkte auch bestätigt, das am wenigsten flüchtige Trimethylderivat des Benzols sein muß.

Fassen wir die Tetramethylbenzole ins Auge, so haben wir das Prehnitol mit den Stellungen: 1, 2, 3, 4, das β-Isodurol: 1, 2, 3, 5 und das Durol: 1, 2, 4, 5. Es liegen keine Dampfdruckkurven vor, doch kann man sich für unsere Zwecke der Verifizierung der obigen Regel mit den Siedepunkten begnügen, welche für alle drei Derivate bekannt sind.

Nun enthält das Prehnitol drei Ortho-, zwei Meta-

[1] Zeitsch. f. physik. Ch. **10**, 293 (1892).

und eine Parastellung, sodaß also die Orthostellungen in Majorität sind, verglichen mit den anderen Stellungen. Das Isodurol enthält nur zwei Orthostellungen, dagegen drei Meta- und eine Parastellung. Schließlich enthält das Durol je zwei Ortho-, Meta- und Parastellungen. Es ist klar, daß das Prehnitol das am wenigsten flüchtige Tetramethylbenzol sein sollte ; von den beiden anderen enthält das Isodurol nur eine « leicht flüchtige » Para- und drei « mäßigflüchtige » Metastellungen, während das Durol je zwei Para- und Metastellungen enthält ; die Orthostellungen sind in beiden Fällen zu zweien vorhanden. Es folgt hieraus, daß das Durol flüchtiger sein soll, als das Isodurol, welches seinerseits flüchtiger sein muß als das Prehnitol.

Die Siedepunkte der drei Kohlenwasserstoffe stehen mit den obigen Erörterungen völlig im Einklang : das Durol hat nach Jacobsen [1] den Siedepunkt 189°–191°, nach Ador und Rilliet [2] 193°–195°, wobei der Barometerdruck nicht angegeben wurde. Trotzdem ist aber der Unterschied von der Siedetemperatur des Isodurols (195°–197°) nach Bielefeldt [3] (welcher ebenfalls den Druck nicht angibt), besonders der Zahl von Jacobsen, der später als Ador und Rilliet arbeitete, so groß, daß man kaum an der größeren Flüchtigkeit des Durols zweifeln kann. Das Prehnitol schließlich siedet nach Jacobsen bei 204°, ist also, ganz der Regel entsprechend, das am wenigsten flüchtige Tetramethylbenzol.

Es liegen leider für die höheren Homologen mit zwei oder mehr Seitenketten keine zuverlässigen Zahlen

[1] Ber. d. D. chem. Ges., **14,** 2629 (1881).
[2] Ibidem **12,** 331 (1879).
[3] Lieb. Ann. **198,** 381 (1879).

vor; die Siedepunkte sind entweder nicht mit voller Genauigkeit oder sogar überhaupt nicht bestimmt worden. So liegen für die Diäthylbenzole Werte vor, die für die Orthoverbindung 184°–184.5° [1], für die Metaverbindung 181°–182° [2], schließlich für die Paraverbindung 182°–183° [3] betragen. Das Orthoderivat siedet also, wie zu erwarten, bei der höchsten Temperatur; die beiden anderen sieden bei Temperaturen, die zu wenig von einander entfernt sind, um eine bestimmte Aussage zu erlauben; die Temperatur 182° ist für beide gemeinsam angegeben. Der obigen Regel nach sollte man erwarten, daß das Paraderivat am niedrigsten siede, was sich hier aber nicht ohne weiteres bestätigt findet. Nun wissen wir aber, daß die Metastellung in ihrem Einfluß auf die Flüchtigkeit des Benzolderivates sich von der Parastellung nur wenig unterscheidet, und finden dementsprechend, daß die beiden Siedepunkte beinahe zusammenfallen. Andererseits ist es auch nicht ausgeschlossen, daß die obige Regel für Derivate mit längeren Seitenketten nicht ohne gewisse Modifikationen gilt; wir haben ja gesehen, daß die beiden entsprechenden Methyläthylbenzole erst oberhalb 115° der Regel gehorchen. Es ist also nicht unmöglich, daß auch bei den Diäthylbenzolen etwas Ähnliches vorliegt, indem auch bei ihnen die Dampfdruckkurve der Paraverbindung erst nach Überschreiten einer gewissen Temperatur oberhalb der Siedekurve der Metaverbindung liegt. Auch werden durch die obigen Zahlen die Literaturangaben nicht erschöpft, denn z. B. soll sich aus Äthylen und Benzol

[1] Voswinkel, Ber. d. D. chem. Ges., **21**, 3499 (1888).
[2] Idem, ibidem, 2829.
[3] Idem, ibidem, **22**, 315 (1889).

mit Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel ein Diäthylbenzol bilden [1], welches bei 179°–185° siedet, was die Ungewißheit in betreff der Siedetemperaturen wohl charakterisiert. Die höheren Homologen sind noch weniger und im Ganzen zu ungenügend untersucht, um einen Vergleich der Siedetemperaturen zu erlauben.

In der Einleitung zu dieser Arbeit wurde erwähnt, daß Dalton zwei Gesetze aufgestellt hatte, welche gewisse Zusammenhänge der Dampfspannungen mit den Temperaturen ausdrücken. Sie lauten:

1. Der Druck gesättigter Dämpfe wächst in geometrischer Progression, wenn die Temperatur in arithmetischer Progression wächst;

2. Verschiedene Flüssigkeiten haben gleiche Dampfdrucke bei denjenigen Temperaturen, die von ihrer normalen Siedetemperatur gleich weit abstehen.

Ich habe die von mir untersuchten Substanzen in Bezug auf diese beiden Gesetze geprüft.

Obwohl schon Regnault bewiesen hat, daß das erste Daltonsche Gesetz ganz unrichtig ist, mögen doch einige Beispiele zeigen, daß auch meine Daten [2] diese Unrichtigkeit erkennen lassen.

| Benzol | | | Toluol | | | o-Xylol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur | Druck in mm gef. | ber. | Temperatur | Druck in mm gef. | ber. | Temperatur | Druck in mm gef. | ber. |
| 20° | 78 | — | 40° | 60 | — | 50° | 25.7 | — |
| 30° | 120 | — | 50° | 93 | — | 60° | 41.5 | — |
| 40° | 182 | 184 | 60° | 140 | 144 | 70° | 64.5 | 67.0 |
| 50° | 272 | 284 | 70° | 204 | 223 | 80° | 95.8 | 108.2 |
| 60° | 392 | 437 | 80° | 292 | 346 | 90° | 141.8 | 174.3 |

[1] Balsohn, Bull. soc. Chim., (2) **31,** 540 (1879).

[2] Die Zahlenangaben sind den Kurvenzeichnungen entnommen.

| Isopropylbenzol | | | o-Methyläthylbenzol | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur | Druck in mm gef. | ber. | Temperatur | Druck in mm gef. | ber. |
| 60° | 31.0 | — | 60° | 20.4 | — |
| 70° | 48.0 | — | 70° | 32.4 | — |
| 80° | 73.0 | 74.3 | 80° | 50.0 | 51.5 |
| 90° | 107.5 | 115.2 | 90° | 75.0 | 81.7 |
| 100° | 156.5 | 178.2 | 100° | 108.5 | 129.8 |

Diese Stichproben, welche ganz willkürlich gewählt wurden, zeigen, daß die berechneten Resultate immer niedriger sind als die gefundenen, wobei die Abweichungen mit steigender Temperatur, d. h. mit der Entfernung vom ersten Glied der Reihe stets zunehmen.

Die Prüfung des zweiten Daltonschen Gesetzes hat gezeigt, daß dieses nur dann auf die von mir untersuchten Substanzen anwendbar ist, wenn man sie nach ihren empirischen Formeln gruppiert ; das Gesetz besitzt dann Gültigkeit innerhalb einer Gruppe von Körpern von gleicher empirischer Formel. Mangold, der sich schon früher mit einem Teil der von mir untersuchten Kohlenwasserstoffe beschäftigte, hat die Gültigkeit des zweiten Daltonschen Gesetzes nur bei Xylolen bestätigen können.

Die gruppenweise Bestätigung dieses Gesetzes ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

| | $t_{760}$ | $t_{200}$ | $t_{760}-t_{200}$ | $t_{150}$ | $t_{760}-t_{150}$ | $t_{100}$ | $t_{760}-t_{100}$ | $t_{50}$ | $t_{760}-t_{50}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzol . . . . . | 80° | 42.0 | 38.0 | 35.1 | 44.9 | 25.8 | 54.2 | 11.0 | 69.0 | $C_6H_6$ |
| Toluol . . . . . | 111° | 69.0 | 42.0 | 61.6 | 49.4 | 52.0 | 59.0 | 35.9 | 75.1 | $C_7H_8$ |
| Äthylbenzol . . . . | 135° | 92.5 | 42.5 | 84.0 | 51.0 | 73.5 | 61.5 | 57.0 | 78.0 | $C_8H_{10}$ |
| p-Xylol . . . . . | 137° | 94.8 | 42.2 | 86.2 | 50.8 | 75.7 | 61.3 | 59.3 | 77.7 | |
| m-Xylol . . . . . | 138° | 95.6 | 42.4 | 87.2 | 50.8 | 76.7 | 61.3 | 60.0 | 78.0 | |
| o-Xylol . . . . . | 142° | 99.5 | 42.5 | 91.5 | 50.5 | 81.0 | 61.0 | 64.0 | 78.0 | |
| Isopropylbenzol . . | 152° | 107.0 | 45.0 | 98.8 | 53.2 | 88.0 | 64.0 | 70.9 | 81.1 | $C_9H_{12}$ |
| n-Propylbenzol . . . | 158° | 113.5 | 44.5 | 104.5 | 53.5 | 93.8 | 64.2 | 76.3 | 81.7 | |
| m-Methyläthylbenzol . | 160° | 115.0 | 45.0 | 106.2 | 53.8 | 95.3 | 64.7 | 78.0 | 82.0 | |
| p-Methyläthylbenzol . | 160° | 115.0 | 45.0 | 106.7 | 53.3 | 95.8 | 64.2 | 79.0 | 81.0 | |
| o-Methyläthylbenzol . | 162° | 117.2 | 44.8 | 108.7 | 53.3 | 97.5 | 64.5 | 80.0 | 82.0 | |
| Mesitylen . . . . | 164° | 119.0 | 45.0 | 110.7 | 53.3 | 99.7 | 64.3 | 82.5 | 81.5 | |
| Pseudokumol . . . | 167° | 121.5 | 45.5 | 113.2 | 53.8 | 102.2 | 64.8 | 85.0 | 82.0 | |

Diese Tabelle läßt erkennen, daß die konstanten Temperaturdifferenzen zuweilen um einige Zehntelgrade oscillieren, doch sind diese Resultate ganz befriedigend, wenn man bedenkt, daß in dieser Reihe die normalen Siedepunkte nicht mit völliger Präzision festgestellt sind, weshalb ich sogar die Zehntelgrade bei den Siedepunkten nicht berücksichtigt habe.

Auch das Gesetz von Dühring, welches ebenfalls in der Einleitung erwähnt wurde (S. 13), habe ich mit Hilfe der Daten für alle dreizehn Kohlenwasserstoffe geprüft. Dieses Gesetz besagt, daß für ein Flüssigkeitspaar beim Übergange von Temperaturen gleichen Druckes zu anderen Temperaturen gleichen Druckes die Temperaturunterschiede nicht gleich, sondern untereinander proportional sind. Es hat sich aber dieses Gesetz für alle von mir untersuchten Substanzen als nicht ganz streng gültig erwiesen.

Einige Beispiele sollen das Gesagte bestätigen. Die zugehörigen Daten sind der obigen Tabelle entnommen.

| | Benzol | Toluol | |
|---|---|---|---|
| $\Delta = t_{200}-t_{150}$ | 42.0 — Δ — 6.9 — 35.1 | 69.0 — Δ — 7.4 — 61.6 | Δ ber. |
| $\Delta = t_{150}-t_{100}$ | 9.3 — 25.8 | 9.6 — 52.0 | ; 9.9 |

| | Toluol | Mesitylen | |
|---|---|---|---|
| $\Delta = t_{200}-t_{150}$ | 69.0 — Δ — 7.4 — 61.6 | 119.0 — Δ — 8.3 — 110.7 | Δ ber. |
| $\Delta = t_{150}-t_{100}$ | 9.6 — 52.0 | 11.0 — 99.7 | ; 10.7 |

| | p-Methyläthylbenzol | Mesitylen | |
|---|---|---|---|
| $\Delta = t_{200}-t_{150}$ | 115.0 — Δ 8.3 — 106.7 | 119.0 — Δ 8.3 — 110.7 | Δ ber. |
| $\Delta = t_{150}-t_{100}$ | 10.9 — 95.8 | 11.0 — 99.7 | ; 10.9 |
| | **n-Propylbenzol** | **Pseudocumol** | |
| $\Delta = t_{200}-t_{150}$ | 113.5 — Δ 9.0 — 104.5 | 121.5 — Δ 8.3 — 113.2 | Δ ber. |
| $\Delta = t_{150}-t_{100}$ | 10.7 — 93.8 | 11.0 — 102.2 | ; 9.9 |
| | **Äthylbenzol** | **o-Xylol** | |
| $\Delta = t_{200}-t_{150}$ | 92.5 — Δ 8.5 — 84.0 | 99.5 — Δ 8.0 — 91.5 | Δ ber. |
| $\Delta = t_{150}-t_{100}$ | 10.5 — 73.5 | 10.5 — 81.0 | ; 9.9 |

Hier sind die Abweichungen vom Dühringschen Gesetz nicht groß, sie werden aber in der Regel beträchtlicher, wenn man größere Temperaturunterschiede (d. h. also auch größere Druckunterschiede) nimmt, was die folgenden Beispiele zeigen:

| | Benzol | Toluol | |
|---|---|---|---|
| $\Delta = t_{200}-t_{120}$ | 42.0 — Δ 12.2 — 29.8 | 69.0 — Δ 12.5 — 56.5 | Δ ber. |
| $\Delta = t_{120}-t_{40}$ | 23.3 — 6.5 | 25.3 — 31.2 | ; 23.8 |
| | **Toluol** | **Mesitylen** | |
| $\Delta = t_{200}-t_{120}$ | 69.0 — Δ 12.5 — 56.5 | 119.0 — Δ 14.5 — 104.5 | Δ ber. |
| $\Delta = t_{120}-t_{40}$ | 25.3 — 31.2 | 27.3 — 77.2 | ; 29.3 |

| | p-Methyläthylbenzol | | Mesitylen | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta = t_{200}-t_{120}$ | 115.0 | Δ 14.3 | 119.0 | Δ 14.5 | Δ ber. |
| $\Delta = t_{120}-t_{40}$ | 100.7 | 26.9 | 104.5 | 27.3 ; | 27.3 |
| | 73.8 | | 77.2 | | |

| | n-Propylbenzol | | Pseudocumol | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta = t_{200}-t_{120}$ | 113.5 | Δ 15.0 | 121.5 | Δ 14.4 | Δ ber. |
| $\Delta = t_{120}-t_{40}$ | 98.5 | 27.2 | 107.1 | 27.4 ; | 26.7 |
| | 71.3 | | 79.7 | | |

| | Äthylbenzol | | o-Xylol | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta = t_{200}-t_{120}$ | 92.5 | Δ 13.5 | 99.5 | Δ 14.0 | Δ ber. |
| $\Delta = t_{120}-t_{40}$ | 78.0 | 26.4 | 85.5 | 26.4 ; | 27.4 |
| | 51.6 | | 59.1 | | |

Die Unterschiede der gefundenen und der berechneten Temperaturen erreichen hier also bis 2°.

Jedenfalls gewinnt man aus den obigen Daten den Eindruck, daß man bei gleichen Druckunterschieden ebensogut von der Gleichheit, wie auch von der Proportionalität der Temperaturunterschiede sprechen könnte.

# CURRICULUM VITAE

Ich, Mateusz Frenkiel, wurde am 16. Juni 1890 in Małobądz (bei Będzin, Königreich Polen) als Sohn der Gemahlen Joachim und Karolina (geb. Lewicki) Frenkiel geboren.

Vom Jahre 1902 bis 1908 habe ich die Handelsschule zu Będzin besucht und das Reifezeugnis erworben. In demselben Jahre habe ich mich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert. Im Jahre 1913, am 22. Juli, habe ich das Doktorexamen an derselben Universität bestanden.

In der Zeit meiner Studien habe ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren besucht : Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, Dhéré, v. Estreicher, Glücksmann, Gockel, Gyr, Kathariner, v. Kowalski und Plancherel.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulusdruckerei. — 14.